

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 gennaio 1905.

F. D' OVIDIO, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Paleontologia. — *Nuove osservazioni sulla fauna dei calcari con ellipsactinidi dell' isola di Capri.* Nota del Corrispondente C. F. PARONA.

In una mia precedente Nota (Rend. fasc. 4°, vol. XIII, 1° sem. 1904) comunicai la scoperta, dovuta alle ricerche del dott. I. Cerio di Capri, nei calcari con ellipsactinidi, che attraverso la Punta del Capo dalle rovine del Palazzo di Tiberio si stendono alla spiaggetta di Caterola, di alcuni fossili, fra i quali io riconosceva la *Toucasia carinata* (Math.), la *Touc. transversa* Paquier, la *Nerinea gigantea* d' Hombrie Firmas: la presenza delle quali specie mi induceva a ritenere questi calcari di Capri corrispondenti ai calcari urgoniani. Nella stessa occasione accennai inoltre al fatto, che la roccia fossilifera, compatta, grigio-cerea, assume qua e là struttura oolitica, e che risulta spesso di detriti arrotondati di gasteropodi e di bivalvi, con corallari e spongiari, con notevole abbondanza di piccoli foraminiferi, segnatamente miliolidi, e mancanza di orbitoline.

Le attive e fortunate ricerche dello stesso dott. Cerio lo condussero alla scoperta di numerosi altri fossili nello stesso giacimento ed in altra località più meridionale, a Venassino, che è segnato sulla carta geologica di Oppen-

heim, nella massa calcare che lo stesso egregio geologo ascrive al Titonico (¹). Lo scopritore colla consueta cortesia, per la quale rinnovo i ringraziamenti, mi trasmise in esame buona parte della sua collezione, fatta nelle due località di *Capo di Sopra* e di *Venassino*, procurandomi il vantaggio di poter ora comunicare, quale risultato del mio studio, prima l'elenco dei fossili riconosciuti, dei quali parecchi sono ora per la prima volta citati per giacimenti italiani, e poi qualche considerazione sul significato delle faune dei calcari con ellipsactinidi di Capri.

Phylloceras infundibulum (d'Orb.): è un piccolo esemplare ben riconoscibile come appartenente a questa specie per i suoi caratteri di forma e di ornamentazione. Il *Phyll. infundibulum*, secondo Simionescu e secondo Sarasin e Schöndelmayer, spetta al Hauteriviano ed al Barremiano, e nel Barremiano, come informa Paquier, si presenta col massimo di frequenza. In Italia fu riconosciuto nell'Infracretaceo delle Prealpi Venete = *Venassino*.

Haploceras (Lissoceras) Grasi (d'Orb.): riferisco un esemplare pure di piccole dimensioni e del pari ben caratterizzato a questa specie, la quale, secondo Simionescu, Sarasin e Schöndelmayer, sarebbe propria del Neocomiano, limitatamente alle sue divisioni del Valanginiano e del Hauteriviano: Kilian lo indica come caratteristico del Berriasiano (infravalanginiano), ma Paquier lo cita, oltrechè per il Berriasiano, per il Titonico superiore. Anche lo *Haploc. Grasi* è noto per l'Infracretaceo del Veneto, come lo è per quello della Sicilia (²). Particolare degno di nota si è, che sullo stesso frammento di roccia che porta lo *Hapl. Grasi* sta infissa la valva sinistra di una piccola *Monopleura* (*M. sp. gr. M. varians* Math.) = *Venassino*.

Da una serie di fotografie, di modelli in gesso e di esemplari comunicatami dal dott. Cerio, posso arguire che la fauna a gasteropodi del calcare con ellipsactinidi di Capri è assai più ricca di quanto non risulti dagli studi finora fatti. Parmi che le forme in gran parte non siano riferibili a specie già note sopraggiurassiche o infracretacee. Lo studio degli esemplari avuti in esame, riferibili con sicurezza o con dubbio a specie conosciute, ebbe il seguente risultato.

(¹) P. Oppenheim, *Beitr. z. Geol. des Insel Capri u. d. Halbinsel Sorrent.* Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges., 1889.

(²) J. Simionescu, *Synops. d. Amm. néocom.* Trav. du Labor. de Géol., Grenoble, 1900, pagg. 34-61; Ch. Sarasin et Ch. Schöndelmayer, *Et. monogr. d. Amm. de Crét. inf. d. Chatel-Saint-Denis.* Mém. Soc. Pal. Suisse, Genève, 1901-02, pagg. 11-21; V. Paquier, *Rech. géol. dans le Diois et les Baronnies orient.*, Trav. du Lab. de Géol., Grenoble, 1900, pagg. 206, 238, 298; W. Kilian, *Not. s. quelq. points du Royans etc.*, ibid. Grenoble, 1901, pag. 598; C. F. Parona, *Sopra alcuni fossili del biancone veneto.* Atti r. Ist. Veneto 1890.

Nerinea gigantea d'Hombre Firmas; specie urgoniana già citata nella Nota precedente e che dev'essere comune nel calcare con ellipsactinidi a giudicare dai materiali raccolti a *Capo di Sopra*. Probabilmente lo studio completo di questi materiali permetterà di distinguere un'altra grande *Nerinea* a giri più alti = *Capo di Sopra*.

Nerinea cfr. carpathica Zeuschn. Questa specie del Giurassico superiore fu già citata da Oppenheim (1). Gli esemplari in esame sono piccoli e di forma più allungata in confronto di quelli figurati da Gemmellaro (2) = *Venassino*.

Nerinea Schloenbachi Gemm. Un esemplare incompleto, un modello in gesso e la fotografia di un altro esemplare ben conservato, sono somigliantissimi ad una delle figure (16) colle quali Gemmellaro (3) illustra questa nerinea del Titonico di Sicilia = *Venassino*.

Nerinea quinqueplicata Gemm. (?) Esemplare in cattivo stato di conservazione, che nelle dimensioni e nell'andamento della spira somiglia assai alla specie citata del Titonico di Sicilia (4). = *Venassino*.

Itieria biconus Opp. (5). Pochi esemplari ed assai corrosi: appunto il cattivo stato di conservazione non permette di escludere che si tratti piuttosto delle *It. acutiuscula* Gemm. (6) = *Venassino*.

Itieria utriculus Gemm. (7) A questa specie, che presenta notevoli affinità nella forma della conchiglia colla *I. Renevieri* Lorient del Titonico, riferisco numerosi esemplari = *Venassino*.

Fimbria corrugata (Sow). Pict. et Camp. (= *Corbis cordiformis* d'Orb.). Non è inopportuno il notare che questa forma ha qualche affinità colla *F. subclathratoides* Gemm. del Titonico di Sicilia: ma poichè il nostro esemplare accompagna nello stesso pezzo di roccia la *Toucasia carinata*, parmi non siavi da esitare a riferirlo alla specie urgoniana = *Capo di Sopra*.

Agria (?) sp. Al genere *Agria* Math., affine al genere *Monopleura*, va riferito secondo Paquier (8) la *Sphaerulites Blumenbachi* Studer del-

(1) P. Oppenheim, *Neue Fossilf. auf Capri*, Zeitschr. d. Deut. geol. Ges., 1897, pag. 204.

(2) G. G. Gemmellaro, *St. paleont. s. fauna d. calc. a Ter. janitor del Nord di Sicilia*, 1860-1876, II, pag. 31, tav. II bis, figg. 11-13, tav. V, fig. 10-11.

(3) G. G. Gemmellaro, op. cit., II, pag. 14, tav. II bis.

(4) Idem, ibidem, pag. 13, tav. II bis, fig. 9.

(5) P. Oppenheim, op. cit., 1889, pag. 459, tav. XIX.

(6) G. G. Gemmellaro, *Monogr. del gen. Itieria Matheron*, Giorn. d. r. Ist. d'Incoraggiamento, Palermo, 1863, pag. 12, tav. I, fig. 6.

(7) G. G. Gemmellaro, Mem. cit., 1863, pag. 12, tav. I, fig. 7.

(8) V. Paquier *Note prélimin. sur quelq. Chamidés nouv. de l'Urg.* C. R. Soc. géol. de France (5), 1895.

l'Urgoniano. Alla figura 1 data da Pictet e Campiche (1) per questa forma corrisponde un modello interno, il quale tuttavia non può bastare per stabilire con sicurezza neppure la determinazione generica. Nè, mancando il controllo dei caratteri interni, si può determinare un altro più grosso frammento di modello interno (valva inf.) parzialmente circondato da guscio di notevole spessore, del quale in piccola parte resta allo scoperto la superficie esterna con ineguali coste longitudinali e con pieghe lamellari trasverse, a carattere di ornamentazione quasi embricata. Qui torna opportuno di ricordare che Di Stefano ebbe già a notare la presenza di *Sphaerulites* nei calcari con ellipsactinidi di Capri (2), che la presenza della *Sph. Blumenbachi* fu ritenuta probabile nell'Urgoniano dei monti di Lagonegro in Basilicata (3), e che la stessa specie fu citata da Gemmellaro fra i fossili caratteristici, insieme alle *Requienia Lonsdalei* (= *Touc. carinata*), della seconda zona da lui distinta nella serie cretacea della Sicilia (4) = *Venassino*.

Caprinula n. f. Un grande e bello esemplare di valva inferiore, alquanto curvato all'estremità inferiore, che appartiene senza dubbio a questo genere, come verificai, con opportuna e ben riuscita sezione, in confronto coi risultati dello studio fatto su questo genere da Douvillé (5). Per quanto mi risulta, vere *Caprinulae* finora non furono riscontrate in piani più antichi del Turoniano inferiore: ricordo tuttavia che Paquier (6), il quale riconobbe nelle assise zoogene a chamacee del Barremiano e dell'Aptiano i rappresentanti di quasi tutti i tipi cenomaniani, trovò delle caprinine affini alle *Caprinulae*, e che confrontò col gen. *Schiosia*. Percui, specialmente per questo interessante fossile, occorrerà di verificare il livello preciso di giacitura: il dott. Cerio me lo comunicò insieme ad una valva superiore di *Touc. carinata* della stessa provenienza = *Venassino*.

Caprotina. Nella *Sphaerulites paradoxa* Pict. et Camp. e nella *Sph. erratica* Pict. et Camp. (7) si riconoscono i primi tipi di vere caprotine dell'Urgoniano, ed è noto che Paquier (8) fece della *Sph. paradoxa* il tipo del suo gen. *Pachytraga* prossimo del gen. *Sellaea* Di Stef., dal quale differisce

(1) F. J. Pictet et G. Campiche, *Descript. d. foss. d. terr. crét. des envir. de Sainte-Croix*, 4. part., 1868-71, Pl. CXLVIII.

(2) C. Di Stefano, *Il Malm in Calabria* (Riv. Ital. di Paleont.), 1900, pag. 41.

(3) G. De Lorenzo, *Le montagne mesoz. di Lagonegro*. Mem. r. Acc. di Napoli, VI, 1894, pag. 69.

(4) G. G. Gemmellaro, *Terr. cret. d. Sicilia*, Giorn. di Sc. Nat. ed Econom. Palermo, 1878 (n. 7).

(5) H. Douvillé, *Ét. s. l. Caprines*, Bull. Soc. Géol. Franç., XVI, 1888, pag. 705.

(6) V. Paquier, Mem. cit., 1900, pag. 349.

(7) F. J. Pictet et Campiche, op. cit., Pl. CXLIX, CL.

(8) V. Paquier, *Rech. géol. dans le Diois* ecc. 1900, pag. 340 e seg.; *Faunes de Rudistes urgon. de Bulgarie, de Suisse et de France*, Bull. Soc. Géol. de France, I, 1901, pag. 286; *Sur la prés. du gen. Caprina dans l'Urgonien*, C. R. Acc. Sc., 1901.

essenzialmente perchè la valva inferiore manca o presenta rudimentali i canali esterni all'impressione miofora anteriore, e quella superiore manca della cavità accessoria che accompagna la cresta miofora posteriore. Negli esemplari avuti in esame ho riconosciuto la *Pachytraga paradoxa*, appoggiandomi ai dati sui caratteri interni messi in evidenza da Paquier: qualche dubbio mi rimane riguardo alla *Pachytraga erratica*, avendo dovuto limitare il confronto delle valve inferiori di Capri colle figure di Pictet e Campiche rappresentanti l'aspetto esterno. La *Sph. paradoxa* fu citata con dubbio per l'Urgoniano di Sicilia ⁽¹⁾ = *Venassino*.

Valletia Tombecki Munier-Chalmas ⁽²⁾. Trascurando i frammenti forse riferibili a questa specie, mi limito a considerare due sole valve ben conservate nei loro caratteri essenziali, generici e specifici. La valva libera, assai corrosa all'esterno, per la conformazione del dente cardinale anteriore ben corrisponde alla fig. 5 del succitato autore: la valva fissa è pure assai sciupata, ma anch'essa ebbe rispettato il dente antero-cardinale, elevato, auricoliforme, arcuato, e l'attigua fossetta cardinale anteriore profonda, ellittica e che presenta nel suo fondo la piccola cavità secondaria caratteristica del genere. La *Valletia Tombecki* è fossile del Neocomiano inferiore. = *Venassino*.

Monopleura sp., gr. *M. varians* Math. La somiglianza colle figure dell'interno delle due valve date da Zittel nel suo Trattato di Paleontologia (II, pag. 75, fig. 107) per questa specie urgonica, mi lascia credere che le valve isolate avute da Capri spettano ad una forma strettamente affine, se non alla stessa *Monopl. varians*. La non perfetta conservazione degli esemplari mi consigliò questo riserbo sul riferimento specifico; ritengo del resto probabile la coesistenza di altre forme di questo stesso genere nel calcare di *Venassino*.

Matheronia Virginiae (A. Gras.). Dispongo di una sola valva superiore di piccole dimensioni, nella quale mi riuscì di porre allo scoperto l'apparato cardinale. Ben considerati i caratteri differenziali fra la *Math. Virginiae* e la *Math. Munieri*, quali furono rilevati da Paquier ⁽³⁾, parmi non vi possa essere dubbio sulla spettanza della nostra valva alla prima delle citate specie. Il dente cardinale posteriore è relativamente basso e molto largo, come appunto si presenta nella *Math. Virginiae*, mentre è

(1) L. Baldacci, *Descriz. geol. d. Sicilia*. Mem. descr. della Carta geol. d'Italia, I, 1886, pag. 76.

(2) Munier-Chalmas, *Ét. crit. sur les Rudistes*. Bull. Soc. Géol. de France, X, 1882, pag. 488, Pl. XI, figg. 2-5.

(3) V. Paquier, *Les Rudistes urgoniens*, 1 part. Mém. Soc. Géol. France, XI, 1903, pagg. 20 e 23; Pictet e Campiche, op. cit., 4 part. Pl. CXLIII, fig. 2b; H. Douvillé, *Sur quelq. form. peu connue de la fam. des Chamidés*, Bull. Soc. Géol. de France, XV, 1887, pag. 762, fig. 1.

stretto e molto alto nella *Math. Munieri* Paq.; così mentre è spiccata la somiglianza dell'esemplare di Capri colla fig. 2 a pag. 21 dell'opera di Paquier, che rappresenta l'interno della valva superiore della specie di Gras, differisce notevolmente dalle figure di Pictet e Campiche e di Douvillé, che riproducono i caratteri interni della valva superiore della *Math. Munieri*. Secondo le indicazioni di Paquier la *Math. Virginiae* appartiene all'Aptiano; ora siccome tutti gli altri fossili di Capri accennano a piani più antichi, non mancai di verificare se la valva in discorso non dovesse essere piuttosto riferita al sottogenere *Monniera* Paquier ⁽¹⁾ del Titonico superiore, e posso escludere questo sospetto = *Venassino*.

Toucasia carinata Math. e *Toucasia transversa* Paquier. I nuovi esemplari avuti in esame mi permettono di riconfermare le determinazioni già esposte nella mia Nota precedente, anche in base all'esame parziale dell'apparato cardinale. È noto che la *T. carinata* fu riconosciuta nell'Urgoniano di molte località dell'Appennino Meridionale e della Sicilia = *Capo di Sopra, Venassino*.

Requienia ammonia (Goldf.). Un solo grande esemplare di valva inferiore (sinistra), spezzato in vicinanza della commessura colla valva superiore, in modo che non si possono verificare i caratteri della cerniera. Tuttavia lo sviluppo e la conformazione caratteristica della valva contorta a spira ed anche lo stato del guscio in buona parte conservato nel suo strato esterno, mi lasciano ritenere sicuro il riferimento a questa specie, propria dell'Urgoniano inferiore e superiore = *Capo di Sopra*.

Diceras. Si riconoscono due forme distinte, che rispettivamente hanno grande somiglianza col *Diceras Beyrichi* var. *communis* Boehm e col *D. (Heterodiceras) Luci* Defr. var. *communis* Boehm ⁽²⁾. I tentativi per mettere allo scoperto la cerniera e le sezioni fatte dei campioni tutti tenacemente impietriti, hanno avuto sinora scarsi risultati, e bisogna quindi rimettere all'esame di altri campioni, che meglio si prestino alla preparazione dell'apparato cardinale, il precisare il grado dei rapporti dei *Diceras* di Capri colle specie titoniche suaccennate: certo è che, se bastasse il confronto dei caratteri esterni, potrei dare come sicura la presenza dell'*Heterod. Luci*, in considerazione della stretta somiglianza di uno di questi esemplari di Capri ben conservato con uno degli esemplari di Stramberg illustrati da Boehm (Tav. 54, fig. 17, 18). A proposito dei quali *Diceras* si ricorda che Paquier ebbe occasione di riconoscere l'associazione, nei calcari a rudiste della Dabrogea, di due forme di *Diceras*, paragonabili alle due specie citate ed associate a *Matheronia* del gruppo delle *M. gryphoides*, a *Valletia* sp. aff. *Tom-*

⁽¹⁾ V. Paquier, *Sur quelq. Diceratinés nouveaux du Tithonique*, Bull. Soc. Géol. d. France, XXV, 1897, pag. 845.

⁽²⁾ G. Boehm, *Die Bivalv. d. Stramb. Schicht.* (Palaeontogr. Supp. II, 4 Abth, 1883), pag. 527 seg., tav. LIV seg.

becki, a *Monopleura* sp. aff. *M. imbricata*: associazione di tipi caratteristici del Neogiurassico (*Diceras* e *Heterodiceras*) con altri del Cretaceo, ch'egli propenderebbe a riferire provvisoriamente alla base del Cretaceo (Berriasiano o Valanginiano inferiore) ⁽¹⁾ = *Capo di Sopra*.

Lithodomus avellana d'Orb.: ritengo sicuro il riferimento di un buon esemplare a questa specie neocomiana ed urgoniana ⁽²⁾. Secondo Boehrn questa specie fa parte anche della fauna cenomaniana del Col dei Schiosi nel Veneto ⁽³⁾ = *Capo di Sopra*.

Pecten nebrodensis Gemm. et Di Blas (?), e *Pecten anastomoplicus* Gemm. et Di Blas. (?) ⁽⁴⁾. Sono due valve che hanno qualche affinità rispettivamente col *Pecten Rhodani* Pict. et Roux dell'Albiano e col *Pecten Goldfussi* Desh. del Neocomiano medio: ma la somiglianza colle specie del Titonico siciliano è senza confronto assai più stretta. Tuttavia lo stato di conservazione degli esemplari, e segnatamente la mancanza di ogni traccia delle orecchiette, non permette un sicuro riferimento = *Capo di Sopra*.

Terebratula moutoniana d'Orb.: Oppenheim ⁽⁵⁾ cita fra i fossili di Capri la *T. insignis* Ziet. del Giura superiore, alla quale somiglia anche un piccolo esemplare che tengo in esame; ma, specialmente per la poca altezza del deltidio e per la grandezza del forame, trovo ch'essa meglio corrisponde alla *T. moutoniana* dell'Urgoniano e segnatamente alla forma con questo nome distinta da De Loriol ⁽⁶⁾. = *Venassino*.

Terebratula faba Sow. (?). È un piccolo esemplare che parmi si possa avvicinare alla specie di Sowerby, la quale è spesso associata alla *T. moutoniana*. Bene le corrisponde per i caratteri dell'apice assai alto; ne differisce per l'assottigliarsi della conchiglia nella regione frontale. = *Venassino*.

Il prof. C. Airaghi ha pronta per la stampa una Nota sui resti di echinodermi, avuti in comunicazione dal dott. Cerio; per gentile informazione

⁽¹⁾ V. Paquier, *Sur la faune et l'âge des calcaires à rudistes de la Dabrogea*. Bull. Soc. Géol. de France, 1, 1901, pag. 473.

⁽²⁾ A. d'Orbigny, *Pal. franç., Terr. crét.*, t. 3, 1843, pag. 291, Pl. 344, figg. 13-15.

⁽³⁾ G. Boehm, *Beitr. z. Kenntn. d. Kreide in d. Südalp.*, Palaeontogr., XLI, 1894, pag. 98.

⁽⁴⁾ G. G. Gemmellaro, op. cit., 1868-76, pagg. 57, 59, tav. IX.

⁽⁵⁾ P. Oppenheim, op. cit., 1889, pag. 457. L'A. cita anche la *Waldheimia magadiformis* Zeusch., alla quale non appartiene un piccolo esemplare mal conservato di *Waldheimia* inviatomi dal dott. Cerio.

⁽⁶⁾ P. De Loriol et V. Gilliéron, *Monogr. paléont. et stratigr. de l'ét. urgonien infér. du Landeron* (Canton de Neuchâtel), Mém. Soc. Helv. d. Sc. Nat., XXIII, 1869, pag. 30, tav. II, fig. 5.

del distinto echinologo posso arricchire il mio elenco di fossili col nome delle forme da lui riconosciute. Esse sono:

Ortopsis sp. ind., genere del Giurassico e dell'Infracretaceo.

Salenia prestensis Desor, degli strati a *Toucasia carinata*.

Pseudocidaris clunifera (Agass.) del Neocomiano e dell'Urgoniano.

Rabdocidaris tuberosa (A. Gras) del Valanginiano e Hauteriviano.

Cidaris muricata Roemer, del Neocomiano.

Cidaris Lardyi Desor, del Neocomiano e dell'Urgoniano.

Apiocrinus sp. ind., gen. del Giurassico e dell'Infracretaceo.

Se teniamo presente la distribuzione che le suaccennate specie presentano altrove, in regioni dove la serie è stratigraficamente e paleontologicamente ben conosciuta, ci avvediamo che esse si possono raccogliere in tre gruppi, dai quali, almeno per ora, converrà escludere la *Caprinula* n. f.

Il gruppo più importante, che comprende *Phyll. infundibulum*, *Nerinea gigantea*, *Fimbria corrugata*, *Toucasia carinata*, *T. transversa*, *Requienia ammonia*, *Matheronia Virginiae*, *Monopleura* sp. gr. *M. varians*, *Agria* (?) cfr. *Blumenbachi*, *Pachytraga paradoxa*, *Pachytr. erratica*, *Terebratula moutoniana*, *Ter. faba* (?), *Salenia prestensis*, *Pseudocidaris clunifera*, *Cidaris Lardyi*, ha senza dubbio il significato di fauna urgoniana e più precisamente dell'Urgoniano inferiore, corrispondente al Barremiano; in quanto che una sola forma *Matheronia Virginiae* spetterebbe all'Urgoniano superiore, che coincide coll'Aptiano inferiore (Bedouliano). Questo carattere di fauna dell'Urgoniano inferiore potrebbe forse spiegarci la mancanza finora notata di orbitoline, le quali nel Delfinato caratterizzano due zone, delle quali l'inferiore separa appunto l'Urgo-barremiano dall'Urgo-Aptiano (1).

Un secondo aggruppamento comprende *Haploceras Grasi*, *Lithodomus avellana*, *Valletia Tombecki*, *Rabdocidaris tuberosa*, *Cidaris muricata*, che dagli autori sono citati per il Neocomiano. Ma è degno di rimarco il fatto, già accennato, che lo *Hapl. Grasi* è associato sullo stesso pezzo di roccia ad una valva di *Monopleura*.

Un terzo gruppo è costituito da fossili di tipo titonico e sono: *Nerinea* cfr. *carpatica*, *N. Schloenbachi*, *N. quinqueplicata* (?), *Pecten nebrodensis* (?), *Pecten anastomoplicus* (?), *Diceras*, sp., sp., ai quali occorre aggiungere le specie citate da Oppenheim, quali *Ptygmatis pseudobruntutana* Gemm., *Itieria austriaca* Zitt., *I. obtusiceps* Zitt., *Cryptoplocus Zitteli* Gemm., *Lima* (*Ctenoides*) *ctenoides*, Boehm, *Waldheimia magadiformis* Zeuschn., *Terebratula insignis* Ziet., omettendo qualche altra determinazione data come dubbia.

(1) Ved. l'istruttivo diagramma del passaggio delle assise fangose a cefalopodi all'Urgoniano nell'opera di Paquier sul Diois e le Baronnies orientales (1900, pag. 342).

In quanto ai diceratidi, dei quali è rimarchevole il numero degli esemplari, ho già ricordato che forme simili si rinvennero associate ad una fauna a rudiste della Dabrogea, con *Matheronia*, *Valletia*, *Monopleura*, che Paquier rapporta provvisoriamente alla base del Cretaceo. Ma agli altri fossili ora citati non possiamo disconoscere il carattere titonico. Nè è da dimenticare, a questo riguardo, che il Pratz riconobbe di tipo giurassico i coralli trovati a Capri dal Walther (1).

Dalle notizie suesposte risulta dimostrata l'età infracretacea dei calcari con ellipsactinidi di Capri, ma resta d'altra parte confermata la presenza di fossili titonici nella serie dei calcari stessi. Lo stato di conservazione dei fossili titonici, riconosciuti in numero non trascurabile, non è meno buono o peggiore di quello dei fossili infracretacei; così che se si può avanzare il sospetto, che i fossili titonici si trovino accidentalmente nella roccia infracretacea, come fossili rimestati in giacimento secondario, non abbiamo d'altra parte prove sicure per avvalorarlo e per accogliere senz'altro l'opinione del prof. Di Stefano (2), che la presenza di qualche specie di origine titonica sia dovuta verisimilmente al fatto, che i calcari fossiliferi si sono formati a spese di altri calcari titonici. È una questione importante, che i nuovi rinvenimenti del dott. Cerio rendono ancora più interessante senza risolverla definitivamente.

La presenza di rudiste nei calcari di Capri fu rimarcata già da Walther e da Oppenheim e fu argomento nella discussa questione dell'età dei calcari con ellipsactinidi della regione mediterranea, come sappiamo dalla dotta trattazione fatta dal Canavari (3). Ora non mi propongo di riaprire la discussione sull'età dei calcari con ellipsactinidi, ma soltanto di ricordare, a proposito di Capri, che il Walther si era formato un concetto esatto, osservando che la fauna era in generale di tipo cretaceo e ritenendo anche possibile che i calcari a rudiste comprendessero diverse zone. In seguito l'Oppenheim (4) concludeva le sue osservazioni sul calcare di Capri esprimendo l'idea, che esso risultasse di due formazioni uniformi nel riguardo geologico, di graduato passaggio per successione stratigrafica e per comunanza di qualche specie, delle quali formazioni l'inferiore corrispondente al Titonico di Stramberg e la superiore alla Creta inferiore. Considerava poi i calcari di Capri, come in generale quelli con ellipsactinidi della regione mediterranea, quali sedimenti coral-

(1) J. Walther, *I vulcani sottomarini del Golfo di Napoli*. Boll. R. Comit. Geol., 1886, XVII, pag. 364.

(2) Di Stefano, *Il Malm in Calabria*, 1900, pag. 42.

(3) M. Canavari, *Idrozoi titoniani della regione mediterranea appartenenti alla fam. delle Ellipsactinidi*, Mem. R. Comit. Geol., V, 1893.

(4) P. Oppenheim, Mem. cit., 1889, *Die Geol. d. I. Capri*, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., 1900 = *Ueb. das Alter d. Ellips.-kalkes in alp. Europa*, ibid., 1891 = *Neue Fossilfunde auf Capri*, ibid., 1897.

ligeni sincroni a quelli di Stramberg, depositatisi alla fine del Giurassico ed al principio del Cretaceo, ad un dipresso fino al Hauteriviano, per modo che la separazione fra il Giurassico ed il Cretaceo coinciderebbe col Barremiano inferiore, col quale piano avrebbe principio l'Infracretaceo.

È ormai dimostrato che gli ellipsactinidi si trovano in posto anche in calcari del Cretaceo e dell'Eocene (¹), e però non si possono considerare come fossili caratteristici per la determinazione cronologica delle rocce che li comprendono. Ad ogni modo a Capri essi ed i fossili di tipo titonico si trovano con pochi fossili neocomiani e con maggior numero di fossili barremiani, con *facies* evidente dell'Urgoniano inferiore e con indizio del superiore e cioè del Bedouliano od Aptiano inferiore. Vale a dire, la serie, che si vorrebbe titonica, comprende buona parte dell'Infracretaceo ed è caratterizzata da un insieme notevole di rudiste urgoniane: supera quindi i limiti entro i quali l'Oppenheim estenderebbe il Titonico.

Senza dubbio i legami stratigrafici e litologici fra il Titonico superiore ed il Neocomiano sono in generale assai stretti, ed in Italia ne è prova l'intima connessione che le assise rispettive presentano nella *maiolica* lombarda, nel *biancone* veneto e nel *calcare rupestre* dell'Appennino Centrale. Così in Sicilia, come osserva Baldacci, l'Urgoniano, quando non ha struttura di lumachella, è affatto simile al calcare titonico che gli sta sempre sotto, di modo che spesso può non esserne stato distinto nelle carte geologiche (²). Questi legami furono posti in evidenza anche pel Delfinato da Paquier (³), il quale conclude le sue considerazioni a questo riguardo, notando che fra i calcari a *Phyll. Lory* e *Waagenia Beckeri* ed il Titonico inferiore vi ha un più stretto legame paleontologico che non fra il Titonico inferiore ed il superiore, del quale le affinità sono maggiori col Berriasiano, prima zona ad affinità nettamente cretacee. Infatti non solo si hanno affinità per comunanza di generi, ma si citano anche delle specie di ammoniti (ad es., *Lytoceras quadrisulcatum*, *Lyt. Liebigi*, *Haploceras Grasi*, *Olcostephanus Groteanus*) e di brachiopodi (*Terebratula diphya*, *Ter. janitor*, *Ter. triangulus*, *Ter. euganensis*) che sono comuni ai due piani. Così, se non si può accertare la presenza delle specie titoniche di *Diceras* nel Neocomiano inferiore, è sicura la presenza in questo piano di forme strettamente affini; così si avverte il caso della *facies* recifale e zoogena del Giurassico superiore, che si estende in altezza fino al Berriasiano (infravalangiano). E, d'altra parte, devesi anche tenere presente il fatto che nel Titonico compaiono le matheronie col sottogenere *Monnieria* (⁴). Ne viene

(¹) G. Di Stefano, Mem. cit., 1900.

(²) L. Baldacci, op. cit., pag. 76.

(³) V. Paquier, *Rech. géol. d. l. Diois*, ecc., 1900, pag. 208.

(⁴) V. Paquier, *Sur quelq. Diceratinites nouv. d. Tithonique*, 1897; W. Kilian e P. Lory, *Notic. géol. s. div. points d. Alp. franç.* Trav. d. Labor. de Géol., Grenoble, 1901, pagg. 586, 594.

secondo Paquier che, considerando solo i caratteri della fauna nella provincia mediterranea, il limite paleontologico fra il Giurassico ed il Cretaceo sta sopra il Titonico inferiore: di guisa che il Titonico superiore in unione col Berriasiano costituirebbe un piano con due zone paleontologiche e per esso avrebbe principio il Cretaceo inferiore.

Vi ha per tal modo contrasto nelle vedute di Oppenheim e di Paquier, perchè il primo vuole estendere i limiti del Neogiurassico invadendo l'Infracretaceo, mentre l'altro tende a collegare il Titonico superiore al Neocomiano; ma si accordano nel riconoscere le sfumature paleontologiche, litologiche e stratigrafiche dal Titonico al Neocomiano.

Soltanto le ricerche dettagliate nella serie calcare di Capri potranno verificare l'esatta posizione, associazione e successione stratigrafica dei fossili di diverso significato cronologico dagli autori raccolti o citati per l'Isola; e converrà attendere questo accurato studio stratigrafico prima di procedere alla descrizione completa, definitiva dei fossili.

Allo stato attuale delle nostre cognizioni, mentre dobbiamo riconoscere la presenza di fossili di tipo titonico, dobbiamo inoltre ritenere, se non accertato, probabile assai, anche per quanto abbiamo detto sui rapporti fra il Titonico superiore ed il Neocomiano, che in parte la serie dei calcari con ellipsactinidi di Capri sia realmente titonica. L'opinione di Di Stefano e De Lorenzo, i quali dopo avere visitato accuratamente Capri si convinsero, che nell'unica massa di calcare non si possono distinguere degli strati titonici e cretacei ⁽¹⁾, mi rese esitante a persuadermi della presenza del Titonico nell'Isola; ma ormai di fronte al notevole numero di fossili titonici non mi pare che si possa più dubitarne.

Le carte geologiche di Capri, pubblicate dopo quella rilevata da Oppenheim, riferiscono al Cretaceo i calcari dell'Isola, che si estendono nell'attigua penisola di Sorrento, dove si appoggiano trasgressivamente al Trias superiore. Ma non credo troppo arrischiata la supposizione, che nella potente massa di questi calcari della penisola non manchi completamente la serie giurassica e liassica, come si è verificato nella serie calcare dei monti di Gaeta; e può darsi che il progredire delle ricerche paleontologiche rendano necessaria la ricomparsa del Giura-liassico anche sulle carte geologiche di quest'orlo meridionale della infranta sinclinale ⁽²⁾ mesozoica ed eomiocenica, che include la Campania Felice.

(1) G. Di Stefano, Mem. cit., 1900, pag. 41.

(2) G. De Lorenzo, *Hist. of. volc. Action in the Phlegraean Fields*, Quart. Journ. Geol. Soc., 1904, Pl. XXVI, XXVII; *L'attiv. vulcan. nei Campi Flegrei*, Rend. R. Accad. Sc., Napoli, 1904, pag. 2.

Fisica matematica. — *Sulle derivate della funzione potenziale di doppio strato*. Nota del prof. G. LAURICELLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Sia f la funzione densità di un doppio strato W distribuito su di una superficie S , la quale superficie soddisfi alle seguenti condizioni:

1°. Ammette un piano tangente determinato in ogni punto, variabile con continuità al variare con continuità del punto di contatto;

2°. Esiste una lunghezza fissa D tale che, preso un punto p qualsiasi di S e considerato il cilindro circolare di raggio D , avente per asse la normale alla superficie in questo punto, la porzione S_D di S interna a questo cilindro sia incontrata in un punto al più dalle parallele alla detta normale;

3°. Esiste un numero fisso positivo a tale che, indicando con ϑ l'angolo acuto che la normale in p fa con la normale in un altro punto qualsiasi p' e indicando con r la distanza pp' , si abbia:

$$\vartheta < ar.$$

Si consideri un punto arbitrario p_0 di S ; si riferiscano i punti dello spazio ad una terna (x, y, z) di assi cartesiani ortogonali con l'origine nel punto p_0 e di cui l'asse z coincida con la normale ad S nel punto p_0 ; si indichi con f_0 il valore della funzione f nel punto p_0 ; e si ponga:

$$x = \varrho \cos \psi, \quad y = \varrho \sin \psi; \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varrho, \psi) d\psi = \bar{f}.$$

Il sig. Liapounoff nella sua importante Memoria⁽¹⁾: *Sur certaines questions qui se rattachent au problème de Dirichlet*, dimostra l'esistenza della derivata normale del doppio strato W nel punto p_0 , supposto che la funzione f sia finita e continua e che inoltre soddisfaccia alla condizione:

$$(1) \quad |\bar{f} - f_0| < b\varrho^{\beta+1}$$

con b, β numeri positivi indipendenti da ϱ .

L'importanza di questo risultato consiste nel fatto che la condizione sufficiente (1), posta per la funzione f , non riguarda i possibili prolungamenti di essa funzione in uno spazio circostante la superficie S , contrariamente a quanto capita in altre dimostrazioni della esistenza della derivata normale di W ; però essa condizione, almeno per la forma sotto cui si pre-

(1) Journal de Mathématiques pures et appliquées, s. 5^a, t. IV, 1898.

senta, è tale che difficilmente può venire utilizzata. Il metodo, che qui vado ad esporre, conduce a *dimostrare l'esistenza della derivata normale di W*, ammesso che la funzione f dei punti di S sia finita e continua insieme alle sue derivate prime rispetto ai parametri u e v di un sistema di coordinate curvilinee qualunque su S , ma tale che le sue linee ammettano una tangente determinata in ogni punto variabile con continuità al variare con continuità del punto di contatto, e che le derivate seconde di f rispetto ai detti parametri siano finite ed atte all'integrazione ⁽¹⁾.

2. Sia $P_0 \equiv (0, 0, \zeta)$ un punto situato sulla normale in p_0 , $M \equiv (x, y, z)$ un punto arbitrario di S_D ; ϑ_0 l'angolo acuto delle due normali in p_0 e in un altro punto p qualsiasi di S_D . In forza delle condizioni poste per la superficie S , la z del punto variabile M sarà funzione univalente finita e continua di x, y e inoltre si avrà ⁽²⁾, indipendentemente dalla posizione di p_0 ,

$$(2) \quad 1 - \cos \vartheta_0 < 2a^2 \varrho^2 \quad , \quad |z| < 2a\varrho^2 \quad , \quad \left| \frac{\partial z}{\partial \varrho} \right| < 4a\varrho.$$

Siano ancora: Φ l'angolo che la normale n in un punto p qualsiasi di S_D fa con la direzione pP_0 ; Φ_0 l'angolo che la normale in p_0 fa con la direzione P_0p ; φ ciò che diviene Φ per $\zeta = 0$; e si ponga:

$$R_0^2 = \varrho^2 + (z - \zeta)^2 \quad , \quad r_0^2 = \varrho^2 + z^2.$$

Supposto di avere fissata la lunghezza D (ciò che può sempre farsi) in modo che sia $1 - 2a^2 D^2 > 0$; in forza della continuità della funzione f in in tutti i punti di S , data una quantità positiva arbitrariamente piccola σ , si può determinare un segmento δ non superiore a D e tale che, indicando con S_δ la porzione di S interna al cilindro circolare di raggio δ , avente per asse la normale nel punto p_0 , si abbia nel campo S_δ , indipendentemente dalla scelta di p_0 ,

$$|f - f_0| \leq \frac{(1 - 2a^2 D^2)\sigma}{8\pi(12a^3 D^2 + 56a^2 D + 12a)}.$$

Ora si ha:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_S \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} (f - f_0) dS &= \int_{S-S_\delta} \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} (f - f_0) dS + \\ &+ \int_{S_\delta} \left\{ \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} \right\} (f - f_0) dS - \int_{S_\delta} \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} (f - f_0) dS; \end{aligned} \right.$$

⁽¹⁾ Condizioni meno restrittive si possono enunciare, come sarà osservato nel seguito.

⁽²⁾ Cfr.: Liapounoff, loc. cit., §§ 1 e 20.

ed è chiaro che, fissato δ , si può fissare un segmento positivo η' tale che per $|\zeta'|, |\zeta''|$ inferiori ad η' si abbia:

$$(4) \quad \left| \int_{s-s_0} \left\{ \left(\frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} \right)_{\zeta=\zeta'} - \left(\frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} \right)_{\zeta=\zeta''} \right\} (f - f_0) dS \right| < \frac{\sigma}{4}.$$

Si ha ancora:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} &= \frac{\cos \vartheta_0 + 3 \cos \Phi \cos \Phi_0}{R_0^3} - \frac{1 - 3 \cos^2 \Phi}{R_0^3} = \\ &= \frac{(\cos \vartheta_0 - 1) + 3 \cos \Phi (\cos \Phi_0 + \cos \Phi)}{R_0^3}; \end{aligned}$$

e poichè (1):

$$\begin{aligned} \cos \Phi &= \frac{1}{R_0} \{ r_0 \cos \varphi + \zeta \cos \vartheta_0 \} = \frac{1}{R_0} \left\{ \rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} - z \right\} \cos \vartheta_0 + \zeta \cos \vartheta_0 = \\ &= \frac{\cos \vartheta_0}{R_0} \left\{ \rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} - (z - \zeta) \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \Phi_0 + \cos \Phi &= \frac{z - \zeta}{R_0} + \frac{\cos \vartheta_0}{R_0} \left\{ \rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} - (z - \zeta) \right\} = \\ &= \frac{z - \zeta}{R_0} (1 - \cos \vartheta_0) + \frac{\rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} \cos \vartheta_0}{R_0}, \end{aligned}$$

risulterà:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} &= \frac{\cos \vartheta_0 - 1}{R_0^3} + \\ &+ \frac{3 \cos \vartheta_0}{R_0^3} \left\{ \rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} - (z - \zeta) \right\} \left\{ (z - \zeta) (1 - \cos \vartheta_0) + \rho \frac{\partial z}{\partial \varrho} \cos \vartheta_0 \right\}. \end{aligned}$$

In questo modo, osservando che è:

$$R_0 \geq \rho, \quad R_0 \geq |z - \zeta|,$$

potremo scrivere:

$$\begin{aligned} \left| \frac{d}{d\zeta} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} \right| &< \frac{2a^2}{\rho} + 3 \left\{ 4a + \frac{|z - \zeta|}{R_0^2} \right\} \left\{ 2a^2 + \frac{4a}{R_0} \right\} < \\ &< 24 a^3 + 56 \frac{a^2}{\rho} + 12 a \frac{|z - \zeta|}{R_0^3}; \end{aligned}$$

(1) Cfr. Liapounoff, loc. cit., § 20.

e quindi, indicando con ϱ' i valori di ϱ corrispondenti ai punti del contorno della proiezione di S_δ sul piano tangente in p_0 ed avendo riguardo alla disuguaglianza:

$$\cos \vartheta_0 > 1 - 2a^2 \varrho^2 \geq 1 - 2a^2 D^2,$$

risulterà per qualunque valore non nullo di ζ :

$$\left\{ \left| \int_{S_\delta} \left\{ \frac{d}{d\zeta} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} \right\} (f - f_0) dS \right| = \left| \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\varrho'} \left\{ \frac{d}{d\zeta} \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} \right\} \frac{(f - f_0) \varrho d\varrho}{\cos \vartheta_0} \right| < \right. \\ \left. < \frac{\sigma}{4(12a^3 D^2 + 56a^2 D + 12a)} \left\{ 24a^3 \int_0^{\varrho'} \varrho d\varrho + 56a^2 \int_0^{\varrho'} d\varrho + 12a \int_0^{\varrho'} \frac{|z - \zeta| \varrho d\varrho}{R_0^3} \right\} < \frac{\sigma}{4} \right.$$

È utile osservare che, data σ ad arbitrio, la (5) vale indipendentemente dalla posizione del punto p_0 su S , e il segmento η' si può fissarlo in modo che anche la (4) valga indipendentemente dalla posizione di p_0 .

3. Dalla condizione 3^a posta per la superficie S risulta che, fissato un valore qualsiasi di ζ diverso dallo zero e preso un punto p generico di S (che potrebbe anche essere il punto p_0), si può considerare nello spazio un intorno del punto p talmente piccolo che il punto P_0 risulti esterno a questo intorno e che da un punto M qualsiasi di detto intorno si possa condurre alla porzione di superficie S , interna all'intorno stesso, una normale n ed una solamente; allora, fissando la direzione positiva di tale normale, potremo al punto M , qualunque esso sia, far corrispondere sempre un determinato valore (positivo, negativo o nullo) del parametro n ed il sistema (u, v) dei valori delle coordinate sopra S del piede della normale da esso condotta; in questo modo la posizione del punto M dell'intorno di p risulterà determinata dalle coordinate curvilinee u, v, n .

Ora se indichiamo con $\mathcal{A}^2 \Psi$ il parametro differenziale di 2° ordine di una funzione Ψ delle variabili u, v, n e con $\mathcal{A}'^2 \Psi$ il parametro differenziale di 2° ordine di Ψ rispetto alle sole variabili u, v si ha, come è facile verificare,

$$\mathcal{A}^2 \Psi = \mathcal{A}'^2 \Psi + \frac{d^2 \Psi}{dn^2};$$

e poichè:

$$0 = \mathcal{A}^2 \frac{1}{R_0} = \mathcal{A}'^2 \frac{1}{R_0} + \frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0},$$

così avremo in particolare nel punto p di S_δ :

$$-\frac{d^2}{dn^2} \frac{1}{R_0} = -\mathcal{A}'^2 \frac{1}{R_0};$$

e quindi si potrà scrivere per ζ diversa da zero:

$$\int_{S_\delta} \frac{d^2 \frac{1}{R_0}}{dn^2} (f - f_0) dS = - \int_{S_\delta} (f - f_0) \mathcal{A}^2 \frac{1}{R_0} dS.$$

Allora, indicando con s la linea contorno di S_δ e con ν la normale su S_δ alla linea s diretta verso l'interno dell'area S_δ , rammentando che la funzione f ha le derivate prime rispetto u e v finite e continue e le derivate seconde finite ed atte all'integrazione su S , avremo per qualunque valore non nullo di ζ , in forza della *formola di Green* estesa alle superficie gobbe (1),

$$\int_{S_\delta} \frac{d^2 \frac{1}{R_0}}{dn^2} (f - f_0) dS = - \int_{S_\delta} \frac{1}{R_0} \mathcal{A}^2 f dS - \int_s \left\{ \frac{1}{R_0} \frac{\partial f}{\partial \nu} - (f - f_0) \frac{\partial \frac{1}{R_0}}{\partial \nu} \right\} ds.$$

Da questa formola risulta che si può fissare, indipendentemente dalla posizione di p_0 , un segmento η'' tale che per $|\zeta'|, |\zeta''|$ inferiore ad η'' si abbia:

$$\left| \int_{S_\delta} \left\{ \left(\frac{d^2 \frac{1}{R_0}}{dn^2} \right)_{\zeta=\zeta'} - \left(\frac{d^2 \frac{1}{R_0}}{dn^2} \right)_{\zeta=\zeta''} \right\} (f - f_0) dS \right| < \frac{\sigma}{4}.$$

Indicando con η il minore dei due segmenti η', η'' , e tenendo conto della formola precedente e delle (3), (4), (5), risulterà per $|\zeta'|, |\zeta''|$ inferiori ad η e diverse dallo zero:

$$\left| \int_s \left\{ \left(\frac{d}{d\zeta} \frac{d \frac{1}{R_0}}{dn} \right)_{\zeta=\zeta'} - \left(\frac{d}{d\zeta} \frac{d \frac{1}{R_0}}{dn} \right)_{\zeta=\zeta''} \right\} (f - f_0) dS \right| < \sigma.$$

Questo risultato ci dice che *l'espressione*:

$$(6) \quad \int_s \frac{d}{d\zeta} \frac{d \frac{1}{R_0}}{dn} (f - f_0) dS$$

ammette un limite determinato e finito per $|\zeta| = 0$.

Il fatto poi che il segmento η può essere fissato indipendentemente dalla posizione di p_0 su S , ci porta a concludere che *questo limite rimane lo stesso, quando il punto P_0 , discosto da S , si avvicina a p_0 muovendosi*

(1) Cfr. ad es.: Beltrami, *Memoria sulla teorica generale dei parametri differenziali* (Mem. della R. Acc. di Sc. di Bologna, vol. VIII, ser. II).

anche fuori della normale in p_0 e che la funzione limite è finita e continua su tutta la superficie S .

Se si osserva finalmente che la proprietà dimostrata per l'espressione (6) vale, come è notorio, per l'altra:

$$\int_S \frac{d}{d\xi} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} dS,$$

ne segue, appunto come si voleva dimostrare ⁽¹⁾, che essa proprietà vale ancora per l'espressione:

$$\int_S f \frac{d}{d\xi} \frac{d}{dn} \frac{1}{R_0} dS.$$

4. Il metodo che abbiamo esposto può essere utilmente applicato nelle sue linee generali a studi analoghi. In particolare si può dimostrare che la funzione W ha le derivate prime tangenziali (p. es.:) rispetto u, v determinate e finite nel punto p_0 e che i valori di queste derivate dalle due facce di S differiscono tra di loro ⁽²⁾ rispettivamente di $4\pi \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right)_{p=p_0}$, $4\pi \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{p=p_0}$, ammesso solo che la funzione f abbia le derivate prime tangenziali finite ed atte all'integrazione in tutto un intorno del punto p_0 e continue in questo punto.

Il sig. Liapounoff, al § 21 della sua citata Memoria, dimostra l'esistenza delle derivate tangenziali di W , ammesso che la funzione f si possa considerare come definita dai valori nei punti della superficie S di una funzione F finita e continua insieme alle sue derivate prime e doppie in tutto uno spazio circostante S .

⁽¹⁾ Nell'enunciare al § 1 le condizioni a cui per ipotesi deve soddisfare la funzione f , si era detto che condizioni meno restrittive si possono porre per essa funzione. Per vederlo basterà anzitutto rammentare che le formole (4), (5) richiedono la sola continuità della funzione f , e che per la validità dell'altra formola di Green estesa alle superficie gobbe:

$$-\int_{S_\delta} (f-f_0) \Delta^2 \frac{1}{R_0} dS = \int_{S_\delta} V\left(\frac{1}{R_0}, f\right) dS + \int_S (f-f_0) \frac{\partial}{\partial \nu} \frac{1}{R_0} ds.$$

nella quale $V\left(\frac{1}{R_0}, f\right)$ è il parametro differenziale misto delle funzioni $\frac{1}{R_0}, f$, è sufficiente che la f abbia le derivate prime rispetto u e v finite e continue; e notare poi che, con metodo analogo a quello del prof. Morera relativo alle derivate seconde della funzione potenziale di spazio (Rendiconti dell'Istituto Lombardo, ser. II, t. XX), introducendo solo i rapporti incrementali delle derivate prime della funzione f , si può dimostrare l'esistenza di un limite determinato e finito dell'espressione al secondo membro della formola precedente per $|\xi|=0$.

⁽²⁾ Cfr. ad es.: Poincaré, *Théorie du Potentiel Newtonien*, §§ 113, 114.

Meccanica. — *Sul problema dell'equilibrio elastico di un ellissoide di rotazione.* Nota di ORAZIO TEDONE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. *Caso in cui sulla superficie sono dati gli spostamenti. Formole introduttorie.* — Ricordiamo che, secondo i principî da noi più volte applicati, se sono noti gli spostamenti superficiali di un corpo elastico, isotropo, deformato, in equilibrio, gli spostamenti u, v, w , in un punto interno del corpo stesso, sono dati dalle formole:

$$(1) \quad \begin{cases} u = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} u \frac{dG}{dn} d\sigma - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} x\theta + \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu} \int_{\sigma} \xi\theta \frac{dG}{dn} d\sigma, \\ v = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} v \frac{dG}{dn} d\sigma - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} y\theta + \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu} \int_{\sigma} \eta\theta \frac{dG}{dn} d\sigma, \\ w = \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} w \frac{dG}{dn} d\sigma - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} z\theta + \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu} \int_{\sigma} \zeta\theta \frac{dG}{dn} d\sigma, \end{cases}$$

supposto noto il valore della funzione armonica θ , inerente al problema, che, com'è noto, rappresenta la dilatazione elementare, e dove: σ è la superficie del corpo elastico, n la normale interna, G la ordinaria funzione di Green, λ e μ le solite costanti di Lamé e ξ, η, ζ i valori di x, y, z su σ . Nella soluzione del problema che ci siamo proposti di esporre rapidamente, non faremo uso del valore effettivo della funzione di Green, ma solo ci serviremo di essa per rappresentare speditamente una funzione armonica che acquista in superficie dati valori. Costruite in un modo qualunque, le (1), nella ipotesi che θ sia nota, per la completa soluzione del problema, resta da determinare θ dall'equazione

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{3\lambda + 5\mu}{2\mu} \theta + \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} + y \frac{\partial \theta}{\partial y} + z \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - \\ & - \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_{\sigma} \xi\theta \frac{dG}{dn} d\sigma + \frac{\partial}{\partial y} \int_{\sigma} \eta\theta \frac{dG}{dn} d\sigma + \frac{\partial}{\partial z} \int_{\sigma} \zeta\theta \frac{dG}{dn} d\sigma \right) = \\ & = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_{\sigma} u \frac{dG}{dn} d\sigma + \frac{\partial}{\partial y} \int_{\sigma} v \frac{dG}{dn} d\sigma + \frac{\partial}{\partial z} \int_{\sigma} w \frac{dG}{dn} d\sigma \right). \end{aligned} \right.$$

Venendo al nostro caso speciale, poniamo l'equazione dell'ellissoide sotto la forma

$$(3) \quad \frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2 + z^2}{r^2 - 1} = h^2$$

dove r e h sono da ritenersi reali se l'ellissoide è allungato, con $|r| > 1$,

mentre, se l'ellissoide è schiacciato, r e h sono da ritenersi immaginari puri. Ponendo ora, in ogni caso:

$$(4) \quad x = h \varrho t, \quad y = h \sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)} \cos \psi, \quad z = h \sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)} \sin \psi$$

saranno ϱ, t, ψ un sistema di coordinate curvilinee ortogonali ⁽¹⁾. Nel caso di un ellissoide allungato, oltre a supporre h reale, faremo anche le ipotesi che ϱ sia reale con $|\varrho| \geq 1$ e che $|t| \leq 1$, mentre, nel caso di un ellissoide schiacciato, oltre alla ipotesi che h sia puramente immaginario, faremo anche le altre ipotesi che anche ϱ sia puramente immaginario e che $|t| \leq 1$. Con queste convenzioni, nel sistema di coordinate ϱ, t, ψ , l'equazione (3) dell'ellissoide, sarà sempre $\varrho = r$.

Se poniamo allora i valori di una qualunque funzione φ dei punti della superficie (3), soddisfacente alle note condizioni generali che qui non staremo ad enunciare, sotto la forma

$$(5) \quad \sum_0^\infty \sum_i^\infty (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) P_{m,i}(t)$$

dove

$$P_{m,i}(t) = (1 - t^2)^{\frac{i}{2}} \frac{d^i P_m(t)}{dt^i}, \quad P_{m,0}(t) = P_m(t)$$

e le $P_m(t)$ sono le solite funzioni di L  gendre, sar  , com'   noto:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{4\pi}{2m+1} A_{m,0} = \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} d\tau d\omega \varphi P_m(t), \\ \frac{4\pi}{2m+1} A_{m,i} = 2 \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} d\tau d\omega \varphi P_{m,i}(\tau) \cos i\omega, \\ \frac{4\pi}{2m+1} B_{m,i} = 2 \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} d\tau d\omega \varphi P_{m,i}(\tau) \sin i\omega, \end{cases}$$

mentre la funzione Φ armonica e regolare nell'interno dell'ellissoide che sulla superficie acquista i valori φ , sar   data dalla formola

$$(7) \quad \Phi = \sum_0^\infty \sum_i^\infty (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t).$$

In tutti e due i casi in quistione, in quello cio   dell'ellissoide allungato e in quello dell'ellissoide schiacciato, poniamo per convenzione:

$$\sqrt{1 - \varrho^2} = \sqrt{-1} \sqrt{\varrho^2 - 1}, \quad \sqrt{1 - r^2} = \sqrt{-1} \sqrt{r^2 - 1}.$$

Ne viene allora che, in entrambi questi casi, $P_{m,i}(\varrho)$ e $P_{m,i}(r)$ sono funzioni ben determinate tali che il loro quoziente    reale. Inoltre $P_{m,i}(r)$    diverso da zero per qualunque valore di m e di i .

(1) Se stabiliamo di dare a ϱ soli valori positivi, se    reale, o valori positivi al coefficiente dell'immaginario, se    immaginario, mentre t possa assumere valori positivi e negativi e ψ vari da zero a 2π , ad ogni sistema di valori di ϱ, t, ψ corrisponder   un solo punto dello spazio, e viceversa.

Per esporre la soluzione del nostro problema nel modo più spedito, notiamo le formole seguenti di cui faremo uso quasi esclusivo e che sono, almeno in parte, ben note:

$$(8) \quad \begin{cases} (1-t^2) \frac{dP_m(t)}{dt} = (m+1) [tP_m(t) - P_{m+1}(t)], \\ (2m+1) tP_m(t) = (m+1) P_{m+1}(t) + mP_{m-1}(t), & tP_0(t) = P_1(t) \\ (2m+1) P_m(t) = \frac{d}{dt} [P_{m+1}(t) - P_{m-1}(t)], & P_0(t) = \frac{dP_1(t)}{dt}, \end{cases}$$

da cui si deducono facilmente le altre:

$$(8') \quad \left\{ \begin{aligned} (1-t^2) \frac{dP_{m,i}(t)}{dt} &= -m t P_m(t) + (m+i) P_{m-1,i}(t), \\ (2m+1) t P_{m,i}(t) &= (m-i+1) P_{m+1,i}(t) + (m+i) P_{m-1,i}(t), \\ (2m+1) \sqrt{1-t^2} P_{m,i}(t) &= P_{m+1,i+1}(t) - P_{m-1,i+1}(t) = \\ &= -(m-i+1)(m-i+2) P_{m+1,i-1}(t) + (m+i)(m+i-1) P_{m-1,i-1}(t), \\ t \sqrt{1-t^2} \frac{dP_{m,i}(t)}{dt} &= m \sqrt{1-t^2} P_{m,i}(t) - i \frac{P_{m,i}(t)}{\sqrt{1-t^2}} + P_{m-1,i+1}(t), \\ t \sqrt{1-t^2} \frac{dP_{m,i}(t)}{dt} &= m \sqrt{1-t^2} P_{m,i}(t) + i \frac{P_{m,i}(t)}{\sqrt{1-t^2}} - \\ &\quad - (m+i)(m+i-1) P_{m-1,i-1}(t), \\ \frac{P_{m+2,i}(\varrho) P_{m,i}(t) - P_{m+2,i}(t) P_{m,i}(\varrho)}{\varrho^2 - t^2} &= (2m+3) \sum_0^{\left[\frac{m-i}{2}\right]} (2m+1-4k) \times \\ &\quad \times \frac{(m-i-2k)!}{(m-i+2)!} \frac{(m+i)!}{(m+i-2k)!} P_{m-2k,i}(\varrho) P_{m-2k,i}(t) \end{aligned} \right.$$

dove $\left[\frac{m-i}{2}\right]$ indica il massimo intero contenuto in $\frac{m-i}{2}$.

Con l'aiuto di queste formole possiamo intanto calcolare le derivate parziali della funzione Φ rispetto ad x, y, z . Abbiamo infatti:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Phi}{\partial x} &= \frac{1}{h(\varrho^2 - t^2)} \left[(\varrho^2 - 1) t \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} + (1 - t^2) \varrho \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right] = \\
 &= \frac{1}{h(\varrho^2 - t^2)} \sum_0^\infty i \sum_{i+1}^\infty m \frac{(m+i)(m-i+1)}{(2m+1) P_{m,i}(r)} (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \times \\
 &\quad \times [P_{m+1,i}(\varrho) P_{m-1,i}(t) - P_{m+1,i}(t) P_{m-1,i}(\varrho)], \\
 \frac{\partial \Phi}{\partial y} &= \frac{\sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)}}{h(\varrho^2 - t^2)} \cos \psi \left(\varrho \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} - t \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) - \frac{\sin \psi}{h \sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)}} \frac{\partial \Phi}{\partial \psi} = \\
 &= -\frac{1}{2h(\varrho^2 - t^2)} \sum_0^\infty i \sum_{i+2}^\infty m \frac{A_{m,i} \cos(i+1)\psi + B_{m,i} \sin(i+1)\psi}{(2m+1) P_{m,i}(r) \sqrt{-1}} \times \\
 &\quad \times [P_{m+1,i+1}(\varrho) P_{m-1,i+1}(t) - P_{m+1,i+1}(t) P_{m-1,i+1}(\varrho)] - \\
 &\quad - \frac{1}{2h(\varrho^2 - t^2)} \sum_1^\infty i \sum_i^\infty m \frac{(m+i)(m+i-1)(m-i+1)(m-i+2) [A_{m,i} \cos(i-1)\psi + B_{m,i} \sin(i-1)\psi]}{(2m+1) P_{m,i}(r) \sqrt{-1}} \times \\
 &\quad \times [P_{m+1,i-1}(\varrho) P_{m-1,i-1}(t) - P_{m+1,i-1}(t) P_{m-1,i-1}(\varrho)], \\
 \frac{\partial \Phi}{\partial z} &= \frac{\sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)}}{h(\varrho^2 - t^2)} \sin \psi \left(\varrho \frac{\partial \Phi}{\partial \varrho} - t \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) + \frac{\cos \psi}{h \sqrt{(\varrho^2 - 1)(1 - t^2)}} \frac{\partial \Phi}{\partial \psi} = \\
 &= -\frac{1}{2h(\varrho^2 - t^2)} \sum_0^\infty i \sum_{i+2}^\infty m \frac{A_{m,i} \sin(i+1)\psi - B_{m,i} \cos(i+1)\psi}{(2m+1) P_{m,i}(r) \sqrt{-1}} \times \\
 &\quad \times [P_{m+1,i+1}(\varrho) P_{m-1,i+1}(t) - P_{m+1,i+1}(t) P_{m-1,i+1}(\varrho)] + \\
 &\quad + \frac{1}{2h(\varrho^2 - t^2)} \sum_1^\infty i \sum_i^\infty m \frac{(m+i)(m+i-1)(m-i+1)(m-i+2) [A_{m,i} \sin(i-1)\psi - B_{m,i} \cos(i-1)\psi]}{(2m+1) P_{m,i}(r) \sqrt{-1}} \times \\
 &\quad \times [P_{m+1,i-1}(\varrho) P_{m-1,i-1}(t) - P_{m+1,i-1}(t) P_{m-1,i-1}(\varrho)],
 \end{aligned}$$

dove l'accento, sulle sommatorie rispetto ad i , indica che per $i=0$ manca il fattore $\frac{1}{2}$. E con l'aiuto dell'ultima delle (8'), queste espressioni delle derivate possono ridursi alla forma (7) stessa di Φ .

2. *Soluzione del problema.* — Per quello che è stato detto possiamo porre:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{1}{4\pi} \int_\sigma u \frac{dG}{dn} d\sigma = \sum_0^\infty \sum_m (a_{m,i} \cos i\psi + b_{m,i} \sin i\psi) \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t), \\ \frac{1}{4\pi} \int_\sigma v \frac{dG}{dn} d\sigma = \sum_0^\infty \sum_i (a'_{m,i} \cos i\psi + b'_{m,i} \sin i\psi) \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t), \\ \frac{1}{4\pi} \int_\sigma w \frac{dG}{dn} d\sigma = \sum_0^\infty \sum_i (a''_{m,i} \cos i\psi + b''_{m,i} \sin i\psi) \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t), \end{cases}$$

dove le $a, b; a', b'; a'', b''$ sono da ritenersi costanti note. Supponiamo anche che la funzione armonica θ sia data dalla stessa espressione (7) di Φ in modo che i presunti valori che θ assume su σ sieno dati dalla (5), e cerchiamo di calcolare gli altri termini che compaiono nelle (1). Per mezzo delle (6) e delle formole (8) e (8'), è facile porre i valori che:

$$\xi\theta = hrt\theta, \quad \eta\theta = h\sqrt{r^2 - 1}\sqrt{1 - t^2}\theta, \quad \zeta\theta = h\sqrt{r^2 - 1}\sqrt{1 - t^2}\theta$$

assumono su σ sotto la forma (5) e si trova così:

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \xi \theta \frac{dG}{dn} d\sigma = hr \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left[\left(\frac{m+i+1}{2m+3} A_{m+1,i} + \frac{m-i}{2m-1} A_{m-1,i} \right) \cos i\psi + \right. \\
 & \quad \left. + \left(\frac{m+i+1}{2m+3} B_{m+1,i} + \frac{m-i}{2m-1} B_{m-1,i} \right) \sin i\psi \right] \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t), \\
 & \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \eta \theta \frac{dG}{dn} d\sigma = \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left\{ \left[\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} A_{m+1,i+1} - \right. \right. \\
 & \quad \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} A_{m-1,i+1} - \frac{A_{m+1,i-1}}{2m+3} + \frac{A_{m-1,i-1}}{2m-1} \right] \cos i\psi + \\
 & \quad + \left[\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} B_{m+1,i+1} - \frac{(m-i-1)(m-1)}{2m-1} B_{m-1,i+1} - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{B_{m+1,i-1}}{2m+3} + \frac{B_{m-1,i-1}}{2m-1} \right] \sin i\psi \left\} \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t), \\
 & \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} \zeta \theta \frac{dG}{dn} d\sigma = \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left\{ \left[\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} B_{m+1,i+1} - \right. \right. \\
 & \quad \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} B_{m-1,i+1} + \frac{B_{m+1,i-1}}{2m+3} - \frac{B_{m-1,i-1}}{2m-1} \right] \cos i\psi - \\
 & \quad - \left[\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} A_{m+1,i+1} - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} A_{m-1,i+1} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{A_{m+1,i-1}}{2m+3} - \frac{A_{m-1,i-1}}{2m-1} \right] \sin i\psi \left\} \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}(t),
 \end{aligned} \right\} \quad (11)
 \end{aligned}$$

dimodochè si può scrivere:

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 u &= \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left\{ \left[a_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(x A_{m,i} - hr \left(\frac{m+i+1}{2m+3} A_{m+1,i} + \frac{m-i}{2m-1} A_{m-1,i} \right) \right) \right] \cos i\psi \right. \\
 & \quad \left. + \left[b_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(x B_{m,i} - hr \left(\frac{m+i+1}{2m+3} B_{m+1,i} + \frac{m-i}{2m-1} B_{m-1,i} \right) \right) \right] \sin i\psi \right\} \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i} \\
 v &= \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left\{ \left[a'_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(y A_{m,i} - \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \left(\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} A_{m+1,i+1} - \right. \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} A_{m-1,i+1} - \frac{A_{m+1,i-1}}{2m+3} + \frac{A_{m-1,i-1}}{2m-1} \right) \right] \cos i\psi \right. \\
 & \quad + \left[b'_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(y B_{m,i} - \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \left(\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} B_{m+1,i+1} - \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} B_{m-1,i+1} - \frac{B_{m+1,i-1}}{2m+3} + \frac{B_{m-1,i-1}}{2m-1} \right) \right] \sin i\psi \right\} \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i} \\
 w &= \sum_0^{\infty} i \sum_i^{\infty} m \left\{ \left[a''_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(z A_{m,i} - \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \left(\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} B_{m+1,i+1} - \right. \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} B_{m-1,i+1} + \frac{B_{m+1,i-1}}{2m+3} - \frac{B_{m-1,i-1}}{2m-1} \right) \right] \cos i\psi \right. \\
 & \quad + \left[b''_{m,i} - \frac{\lambda + \mu}{2\mu} \left(z B_{m,i} + \frac{h}{2} \sqrt{r^2-1} \left(\frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+3} A_{m+1,i+1} - \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \left. - \frac{(m-i-1)(m-i)}{2m-1} A_{m-1,i+1} + \frac{A_{m+1,i-1}}{2m+3} - \frac{A_{m-1,i-1}}{2m-1} \right) \right] \sin i\psi \right\} \frac{P_{m,i}(\varrho)}{P_{m,i}(r)} P_{m,i}
 \end{aligned} \right\} \quad (12)
 \end{aligned}$$

Il problema è ora ridotto a determinare le costanti A, B per mezzo delle costanti note $a, b; a', b'; a'', b''$ in modo che sia identicamente soddisfatta l'equazione (2). Moltiplicando ora questa equazione per $\varrho^2 - t^2$ ed osservando che:

$$\begin{aligned}
 (\varrho^2 - t^2) \theta &= \sum_0^\infty i \sum_m^\infty \frac{(m-i+1)(m-i+2)}{(2m+1)(2m+3)} P_{m,i}(r) (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \times \\
 &\quad \times [P_{m+2,i}(\varrho) P_{m,i}(t) - P_{m+2,i}(t) P_{m,i}(\varrho)] \\
 &\quad - \sum_0^\infty i \sum_{i+2}^\infty \frac{(m+i)(m+i-1)}{(2m-1)(2m+1)} P_{m,i}(r) (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \times \\
 &\quad \times [P_{m,i}(\varrho) P_{m-2,i}(t) - P_{m,i}(t) P_{m-2,i}(\varrho)], \\
 (\varrho^2 - t^2) \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} + y \frac{\partial \theta}{\partial y} + z \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) &= (\varrho^2 - 1) \varrho \frac{\partial \theta}{\partial \varrho} + (1 - t^2) t \frac{\partial \theta}{\partial t} = \\
 &= \sum_0^\infty i \sum_m^\infty \frac{m(m-i+1)(m-i+2)}{(2m+1)(2m+3)} P_{m,i}(r) (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \times \\
 &\quad \times [P_{m+2,i}(\varrho) P_{m,i}(t) - P_{m+2,i}(t) P_{m,i}(\varrho)] + \\
 &\quad + \sum_0^\infty i \sum_{i+2}^\infty \frac{(m+1)(m+i)(m+i-1)}{(2m-1)(2m+1)} P_{m,i}(r) (A_{m,i} \cos i\psi + B_{m,i} \sin i\psi) \times \\
 &\quad \times [P_{m,i}(\varrho) P_{m-2,i}(t) - P_{m,i}(t) P_{m-2,i}(\varrho)],
 \end{aligned}$$

si trova subito che, sempre questa equazione (2), si può scrivere:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} &\sum_0^\infty i \sum_m^\infty \frac{1}{2m+3} \left\{ \left[\frac{(m-i+1)(m-i+2)}{2m+1} R_{m,i} A_{m,i} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+5} S_{m+2,i} A_{m+2,i} - T_{m,i} \right] \cos i\psi + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{(m-i+1)(m-i+2)}{2m+1} R_{m,i} B_{m,i} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+5} S_{m+2,i} B_{m+2,i} - T'_{m,i} \right] \sin i\psi \right\} \times \\ &\quad \times [P_{m+2,i}(\varrho) P_{m,i}(t) - P_{m+2,i}(t) P_{m,i}(\varrho)] = 0 \end{aligned} \right.$$

in cui:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} R_{m,i} &= \frac{3\lambda + 5\mu + m(\lambda + \mu)}{(\lambda + \mu) P_{m,i}(r)} - r \frac{m+i+1}{P_{m+1,i}(r)} + \\ &\quad + \frac{\sqrt{1-r^2}}{2 P_{m+1,i-1}(r)} - \frac{(m+i+1)(m+i+2) \sqrt{1-r^2}}{2 P_{m+1,i+1}(r)}, \\ S_{m+2,i} &= \frac{-3\lambda - 5\mu + (m+3)(\lambda + \mu)}{(\lambda + \mu) P_{m+2,i}(r)} - r \frac{m-i+2}{P_{m+1,i}(r)} - \\ &\quad - \frac{\sqrt{1-r^2}}{2 P_{m+1,i-1}(r)} + \frac{(m-i+1)(m-i+2) \sqrt{1-r^2}}{2 P_{m+1,i+1}(r)}, \\ T_{m,i} &= \frac{\mu}{h(\lambda + \mu)} \left[2(m+i+1)(m-i+2) \frac{a_{m+1,i}}{P_{m+1,i}(r)} - \frac{a'_{m+1,i-1} - b''_{m+1,i-1}}{\sqrt{-1} P_{m+1,i-1}(r)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(m+i+1)(m+i+2)(m-i+1)(m-i+2)(a'_{m+1,i+1} + b''_{m+1,i+1})}{\sqrt{-1} P_{m+1,i+1}(r)} \right], \\ T'_{m,i} &= \frac{\mu}{h(\lambda + \mu)} \left[2(m+i+1)(m-i+2) \frac{b_{m+1,i}}{P_{m+1,i}(r)} - \frac{b'_{m+1,i-1} + a''_{m+1,i-1}}{\sqrt{-1} P_{m+1,i-1}(r)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{(m+i+1)(m+i+2)(m-i+1)(m-i+2)(b'_{m+1,i+1} - a''_{m+1,i+1})}{\sqrt{-1} P_{m+1,i+1}(r)} \right], \end{aligned} \right.$$

e l'accento, sulla sommatoria rispetto ad i , indica che per i primi due valori di i : $R_{m,0}$, $R_{m,1}$, $S_{m+2,0}$, ... si allontanano alquanto dalla legge generale.

Se ora torniamo a dividere per $q^2 - t^2$ e teniamo conto dell'ultima delle (8') la formola (13) si porrà, facilmente sotto la forma

$$(13') \left\{ \begin{aligned} & \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{m=i}^{\infty} \left\{ \left[R_{m,i} A_{m,i} + (2m+1) \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k)!} \times \right. \right. \\ & \quad \times (S_{m+2k,i} + R_{m+2k,i}) \frac{A_{m+2k,i}}{2m+4k+1} - \\ & \quad - (2m+1) \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k+2)!} T_{m+2k,i} \left. \right] \cos i\psi + \\ & \quad + \left[R_{m,i} B_{m,i} + (2m+1) \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k)!} \times \right. \\ & \quad \times (S_{m+2k,i} + R_{m+2k,i}) \frac{B_{m+2k,i}}{2m+4k+1} - \\ & \quad - (2m+1) \frac{(m-i)!}{(m+i)!} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k+2)!} T'_{m+2k,i} \left. \right] \sin i\psi \Big\} P_{m,i}(q) P_{m,i}(t) = 0. \end{aligned} \right.$$

Per determinare le A corrispondenti ad un dato valore dell'indice i abbiamo quindi le equazioni:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} & \frac{(m+i)!}{(m-i)!} R_{m,i} \frac{A_{m,i}}{2m+1} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k)!} \times \\ & \quad \times (S_{m+2k,i} + R_{m+2k,i}) \frac{A_{m+2k,i}}{2m+4k+1} = \\ & \quad = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k+2)!} T_{m+2k,i}, \quad m = i, i+1, \dots, \infty \end{aligned} \right.$$

ed equazioni analoghe abbiamo per determinare le B corrispondenti a quel valore dell'indice i . Cadiamo così nella teoria dei determinanti infiniti. Però possiamo evitare di far uso di questa teoria notando che, se i coefficienti di $\cos i\psi$ e $\sin i\psi$ nella (13) sono nulli, le (15) sono identicamente soddisfatte e poichè sappiamo che il problema comporta una sola soluzione, ne deduciamo che, fra le nostre incognite, sono soddisfatte le seguenti equazioni:

$$(16) \quad \begin{aligned} & \frac{(m-i+1)(m-i+2)}{2m+1} R_{m,i} A_{m,i} + \\ & + \frac{(m+i+1)(m+i+2)}{2m+5} S_{m+2,i} A_{m+2,i} = T_{m,i} \end{aligned}$$

e le analoghe nelle B. Ora dalla (16) ricaviamo facilmente:

$$(17) \left\{ \begin{aligned} & \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k)!} \frac{A_{m+2k,i}}{2m+4k+1} = \\ & = (-1)^k \frac{(m+i)!}{(m-i)!} \frac{R_{m+2k-2,i}}{S_{m+2k,i}} \cdot \frac{R_{m+2k-4,i}}{S_{m+2k-2,i}} \dots \frac{R_{m,i}}{S_{m+2,i}} \frac{A_{m,i}}{2m+1} + \\ & + \sum_1^k (-1)^{h+1} \frac{(m+2k-2h+i)!}{(m+2k-2h+2-i)!} \cdot \\ & \cdot \frac{R_{m+2k-2,i}}{S_{m+2k,i}} \cdot \frac{R_{m+2k-4,i}}{S_{m+2k-2,i}} \dots \frac{R_{m+2k-2h+2,i}}{S_{m+2k-2h+4,i}} \cdot \frac{T_{m+2k-2h,i}}{S_{m+2k-2h+2,i}}, \end{aligned} \right.$$

quindi, sostituendo nella (15), si ha subito:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} & \left[R_{m,i} + \sum_1^\infty (-1)^k (S_{m+2k,i} + R_{m+2k,i}) \frac{R_{m+2k-2,i}}{S_{m+2k,i}} \cdot \right. \\ & \quad \left. \frac{R_{m+2k-4,i}}{S_{m+2k-2,i}} \dots \frac{R_{m,i}}{S_{m+2,i}} \right] \frac{(m+i)!}{(m-i)!} \frac{A_{m,i}}{2m+1} = \\ & = \sum_0^\infty \frac{(m+i+2k)!}{(m-i+2k+2)!} T_{m+2k,i} - \sum_1^\infty \sum_1^k (-1)^{h+1} \frac{(m+2k-2h+i)!}{(m+2k-2h+2-i)!} \times \\ & \quad \times (S_{m+2k,i} + R_{m+2k,i}) \frac{R_{m+2k-2,i}}{S_{m+2k,i}} \cdot \frac{R_{m+2k-4,i}}{S_{m+2k-2,i}} \dots \frac{R_{m+2k-2h+2,i}}{S_{m+2k-2h+4,i}} \cdot \frac{T_{m+2k-2h,i}}{S_{m+2k-2h+2,i}}. \end{aligned} \right.$$

Da formole analoghe sono determinate le $B_{m,i}$. In una prossima occasione ci proponiamo di esaminare più particolarmente la validità di questa soluzione.

3. Accenno al caso in cui in superficie sono date le tensioni. —

Il nuovo problema, a volerlo trattare direttamente, con i principî da me sfruttati in altri casi, presenterebbe difficoltà di calcolo non lievi. Il procedimento più semplice per risolverlo, consiste, a mio avviso, nel costruire le espressioni:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} & \lambda \theta \frac{x}{r^2} + 2\mu \left[\frac{\partial u}{\partial x} \frac{x}{r^2} + \frac{1}{r^2-1} \left(y \frac{\partial u}{\partial y} + z \frac{\partial u}{\partial z} + y\varpi_3 - z\varpi_2 \right) \right], \\ & \lambda \theta \frac{y}{r^2-1} + 2\mu \left[\frac{x}{r^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \varpi_3 \right) + \frac{1}{r^2-1} \left(y \frac{\partial u}{\partial y} + z \frac{\partial u}{\partial z} + z\varpi_1 \right) \right], \\ & \lambda \theta \frac{z}{r^2-1} + 2\mu \left[\frac{x}{r^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \varpi_2 \right) + \frac{1}{r^2-1} \left(y \frac{\partial u}{\partial y} + z \frac{\partial u}{\partial z} - y\varpi_1 \right) \right], \end{aligned} \right.$$

essendo le u, v, w quelle determinate nel problema precedente, e nel trasformare queste espressioni, opportunamente, in modo che i loro valori in superficie risultino sviluppati in serie di funzioni sferiche, il che si può ottenere servendosi delle (8) e (8'). Osservando che i valori che così si ottengono sono anche i valori di

$$(20) \quad L \sqrt{\frac{x^2}{r^4} + \frac{y^2+z^2}{(r^2-1)^2}}, \quad M \sqrt{\frac{x^2}{r^4} + \frac{y^2+z^2}{(r^2-1)^2}}, \quad N \sqrt{\frac{x^2}{r^4} + \frac{y^2+z^2}{(r^2-1)^2}}$$

dove L, M, N sono le date tensioni in superficie, resterà allora a sviluppare

in serie di funzioni sferiche le espressioni (20) e a determinare le costanti $a, b; a', b'; a'', b''$ che compariscono nelle espressioni di u, v, w , in modo che sulla superficie dell'ellissoide le espressioni (19) diventino eguali alle corrispondenti espressioni (20).

4. *Osservazioni.* — Questi procedimenti che contengono come caso particolare un nuovo metodo per risolvere i problemi di equilibrio elastico per la sfera e le due sfere concentriche, possono essere evidentemente estesi a risolvere il problema dell'equilibrio elastico di un corpo limitato da due ellissoidi di rotazione confocali.

Fisica. — *Spettri di incandescenza dell'Iodio e del Bromo.* ⁽¹⁾
Nota del dott. L. PUCCIANTI, presentata dal Socio A. RÒITI.

La lettura di una interessante Nota dei signori R. Nasini e F. Anderlini ⁽²⁾ intitolata: *Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature*, in cui sono descritte alcune belle esperienze ed è fatto cenno di un tentativo per ottenere lo spettro di emissione per temperatura dell'iodio, mi ha persuaso ad anticipare la comunicazione di alcuni avvertimenti circa il modo di osservare gli spettri di incandescenza, e di alcune esperienze da me eseguite un anno fa, e comunicate allora alla Commissione esaminatrice per la mia libera docenza. Esse erano destinate a un più ampio scritto di spettroscopia, che verrà pubblicato fra non molto.

Rimando il lettore al cenno storico che forma la prima parte della Nota di Anderlini e Nasini; solo voglio aggiungere quanto segue:

L'Evershed ⁽³⁾ nelle sue esperienze eseguite sui vapori di molti metalloidi tra cui iodio e bromo fortemente scaldati in tubi di vetro, osservò uno spettro di bande per assorbimento e uno spettro continuo per emissione, e ne concluse che si trattasse di una emissione di temperatura sì, ma per la quale non valesse esattamente la legge di Kirchhoff.

Ora ciò, come osserva giustamente il Pringsheim ⁽⁴⁾, è inammissibile, e se il risultato dell'Evershed fosse rispondente al vero, bisognerebbe ammettere trattarsi di luminescenza. Ma poichè almeno per il bromo e l'iodio non si può trovare una verosimile fonte di luminescenza ⁽⁵⁾, a me sembrava più logico

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze, dicembre 1904.

⁽²⁾ Questo periodico. 13, 59, 1904.

⁽³⁾ Phil. Mag. (S. 5), 39, 460, 1895.

⁽⁴⁾ Rapports pres. au Congr. Int. de Physique. Paris, 1900, tome. II^e, 100.

⁽⁵⁾ Se non è raggiunta la temperatura di completa dissociazione della molecola biatomica in atomi liberi si potrebbe pensare alla reazione



come origine della luminescenza. Ma quando la temperatura rimane costante, essa non è che una reazione reversibile in equilibrio, e quindi la variazione dell'energia che potrebbe

ritenere senz'altro erroneo il risultato dell'Evershed, e giusto quello del Konen (¹) che ha visto le bande anche nello spettro di emissione dell'iodio; tanto più che il primo è in ultima analisi un risultato negativo e il secondo un risultato positivo.

Ma meglio che da tale presunzione la discrepanza doveva esser decisa e spiegata con nuove esperienze che io perciò intrapresi.

Prima di descriverle è opportuno riferire alcune semplici osservazioni teoriche sulla visibilità degli spettri di incandescenza, le quali mi hanno guidato nel compiere le esperienze, e sono state da queste pienamente confermate.

Cerchiamo quali sono le cause che possono fare apparire come continuo uno spettro di bande emesso da un vapore riscaldato; cioè attenuare il risalto di esse fino al punto di non lasciarle più scorgere.

a) Quella a cui si pensa più facilmente è dovuta alla presenza di vapore più freddo tra il vapore emittente e lo spettroscopio. Esso col suo assorbimento abbassa i massimi di emissione fino a distruggerli, e può anche dar luogo ad una completa autoinversione, per cui si mostra addirittura lo spettro di assorbimento (come nel tentativo di Anderlini e Nasini).

Questa causa di errore non si può evitare operando con tubi osservati longitudinalmente e scaldati in parte come faceva Evershed.

Il miglior modo di eliminarla è di procurarsi un recipiente molto trasparente e refrattario, scaldarlo tutto e osservare traverso alle pareti da una parte che certo non sia meno calda del resto.

Si prestano ottimamente i palloncini di quarzo fuso costruiti da W. C. Heraeus di Hanau.

Essi resistono a riscaldamenti molto forti e a sbalzi molto violenti di temperatura, e il quarzo di cui sono costruiti è così trasparente (e si mantiene tale a temperature molto elevate) che non emette quasi punta luce anche scaldato moltissimo.

b) Se lo spessore (o la densità) del vapore è soverchio, a parte ogni altra causa d'errore, l'apparire di uno spettro sensibilmente continuo per emissione e di uno spettro spiccatissimo di bande per assorbimento, invece di essere in contraddizione colla legge di Kirchhoff, ne è una conseguenza, come si può facilmente riconoscere partendo dalla legge esponenziale dell'assorbimento.

Consideriamo le posizioni spettrali corrispondenti a un massimo ed un minimo consecutivi di assorbimento che saranno, almeno per i corpi di cui ci occupiamo, assai vicini nello spettro. I rispettivi coefficienti di trasmissione sieno α_1 e α_2 , e potremo ammettere che nemmeno il maggiore di

dar luogo a luminescenza chimica è nulla: non rimangono che l'energia termica e la raggiante capaci di trasformarsi l'una nell'altra, cioè è soddisfatta la ipotesi fondamentale della legge di Kirchhoff.

(¹) Wied. Ann. 65, 257, 1898.

essi α_2 sia ∞ , se nemmeno per le posizioni spettrali ove vi ha un minimo di assorbimento questo manchi del tutto, come è il caso per esempio dell'iodio almeno nella parte visibile dello spettro.

L'intensità della luce trasmessa da uno spessore δ sarà per una delle due radiazioni

$$i_{\delta 1} = i_{01} e^{-\alpha_1 \delta}$$

e per l'altra

$$i_{\delta 2} = i_{02} e^{-\alpha_2 \delta}$$

indicando con i_{01} e i_{02} rispettivamente le intensità iniziali, che se la luce incidente è bianca saranno quasi uguali fra loro; e quindi il rapporto delle intensità trasmesse sarà espresso da

$$r_t = e^{(\alpha_2 - \alpha_1) \delta}$$

e che tende a ∞ con δ .

Ma il rapporto dei poteri assorbenti è dato da

$$\frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}}$$

e il rapporto dell'intensità dei raggi emessi è

$$r_e = \frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}} \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

essendo ε_1 e ε_2 i poteri emissivi corrispondenti del *corpo nero*, e se, come abbiamo supposto, si tratta di due posizioni vicinissime dello spettro, $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ sarà pochissimo diverso dall'unità, cioè avremo approssimativamente

$$r_e = \frac{1 - e^{-\alpha_1 \delta}}{1 - e^{-\alpha_2 \delta}}$$

che per $\delta = 0$ tende ad $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ e per $\delta = \infty$ tende all'unità.

Ciò significa che il risalto dello spettro di assorbimento cresce sempre collo spessore, purchè si disponga di una sorgente abbastanza intensa, mentre il risalto dello spettro di emissione, aumentando indefinitamente δ , tende a svanire. E quando lo spessore sia abbastanza grande per ridurre sensibilmente a zero la intensità di tutte le radiazioni trasmesse, lo spettro di emissione non differisce sensibilmente da quello del *corpo nero*, cioè è sensibilmente continuo.

Bisogna dunque, se si vuol conoscere la vera natura dello spettro di emissione, evitare che lo spessore sia troppo grande, come probabilmente era nelle esperienze di Evershed.

Usando i palloncini di quarzo abbiamo a nostra disposizione spessori più grandi o più piccoli a seconda che si prende in esame la luce emessa vicino al centro o vicino al contorno apparente.

c) Molta importanza per il buon successo dell'osservazione ha la scelta opportuna dello spettroscopio, specialmente quando la temperatura del vapore non è molto elevata, e quindi la luce è poco intensa.

La dispersione naturalmente non deve essere troppo piccola, ma nemmeno troppo grande, chè indebolirebbe troppo la luce, e sopra tutto bisogna che sia moderato l'ingrandimento del canocchiale a fine di ottenere le migliori condizioni di luminosità possibili. Se la luminosità è troppo debole, l'occhio non ne distingue le disuguaglianze, e lo spettro si può giudicare come continuo.

Seguendo questi concetti, che in sostanza non sono nuovi, ma furono in generale o mal conosciuti, o male applicati nell'eseguire e nell'interpretare le esperienze, ho ripreso l'esame dagli spettri di incandescenza dell'iodio e del bromo.

Iodio. Pochi cristallini di iodio ripetutamente sublimato venivano posti entro un palloncino di quarzo di circa 3 cm. di diametro, a collo lungo e strozzato. Il palloncino veniva riscaldato fortemente con un grande becco di Bunsen o con una lampada a soffieria, e la luce emessa era esaminata collo spettroscopio. E riconobbi in pratica di quale importanza fosse la scelta dell'apparecchio spettrale per non ingannarsi sulla natura dello spettro.

Uno spettroscopio del tipo di Kirchhoff di grande modello con uno o con due prismi di flint faceva vedere uno spettro apparentemente continuo per emissione, e un bello spettro a colonnato per assorbimento, come appunto osservava l'Evershed, mentre uno strumento più piccolo e di minore dispersione, ma di maggiore chiarezza, permetteva di riconoscere le discontinuità anche nello spettro di emissione, sia che il palloncino fosse scaldato col becco di Bunsen, sia colla soffieria.

Questa naturalmente dava un maggior rilievo a causa della maggiore intensità di emissione dovuta alla temperatura più alta. E quindi essa fu scelta per eseguire le misure per le quali la disposizione era la seguente:

La luce era emessa dall'iodio contenuto nel palloncino P (fig. 1), il quale era scaldato da una lampada a soffieria, e circondato da un vaso di terracotta, che concentrava il calore, e impediva che la luce si spandesse in quantità nella stanza.

L'obbiettivo O proiettava un'immagine reale del palloncino sulla fenditura dell'apparecchio spettrale (costruito da Steinheil) munito di un eccellente prisma del Browning con solfuro di carbonio, il quale permetteva per l'appunto la separazione delle due righe D_1 D_2 . Per rilevare lo spettro serviva il solito metodo della scala.

Per esaminare lo spettro di assorbimento era posta dietro il palloncino in posizione opportuna una lampada Auer A. Accendendo e spengendo questa alternativamente e lasciando sempre in azione la soffieria, osservavo alternativamente lo spettro di emissione e di assorbimento, e potevo riscontrare che al posto occupato nel primo da una banda chiara, veniva nell'altro una banda scura e viceversa.

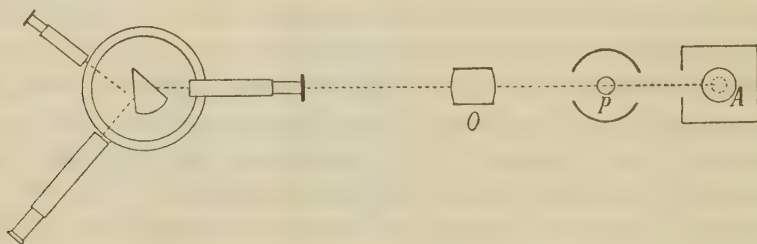


FIG. 1.

Il risultato di molte serie di misure alternative sull'emissione e sull'assorbimento è rappresentato nella figura 2 che mostra la parte dello spettro,

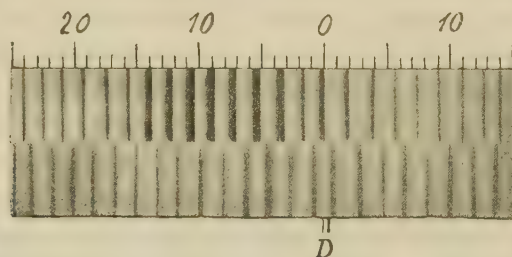


FIG. 2.

in cui le bande di assorbimento sono più larghe e spiccate e quelle di emissione sono visibili distintamente. La scala è una riproduzione di quella usata nelle osservazioni: D corrisponde allo zero, C al 28,2 a sinistra ed E al 39 a destra. La parte superiore rappresenta lo spettro di assorbimento, l'inferiore lo spettro di emissione.

Nelle altre parti dello spettro le bande di assorbimento sono più deboli e più strette, e quelle di emissione, almeno col mio spettroscopio, non si arrivavano a distinguere. Il risalto dello spettro di emissione è assai minore di quello dello spettro di assorbimento; ma ciò è sufficientemente spiegato dalle considerazioni svolte sopra (b).

Queste esperienze mi hanno dunque permesso di confermare nel modo più sicuro le conclusioni del Konen, e mi hanno inoltre chiarito che il risultato negativo dell'Evershed non dipende da altro che dalle condizioni poco favorevoli in cui furono effettuate le sue esperienze.

Bromo. Le esperienze su questo elemento furono condotte in modo simile; soltanto non potrei garantire che il bromo usato fosse del tutto esente da acqua. Ciò del resto non ha importanza, perchè i composti alla cui formazione si potrebbe pensare, è noto come si scindano a temperature assai inferiori di quelle a cui io portavo il palloncino.

Questo anzi era più piccolo del precedente (1,5 cm. di diametro), e quindi raggiungeva una temperatura anche più elevata.

Lo spettro di emissione si vedeva distintamente, e presentava delle scannellature nel rosso deciso e delle altre più belle nel giallo e verde; nell'aranciato, ove lo spettro di assorbimento dei vapori di bromo è solcato da bande molto strette e di non grande rilievo, lo spettro di emissione apparisce continuo, o meglio non si riesce a vederne le discontinuità.

Lo stesso si dica per la parte più rifrangibile dello spettro.

Siccome queste esperienze furono condotte con temperature più elevate e spessori più piccoli, si incontrò difficoltà a invertire lo spettro. Ciò non ostante prendendo in esame le bande più belle, riscontrai che la relazione di inversione esisteva anche in questo caso.

Sono riuscito a fare alcune fotografie ⁽¹⁾ dello spettro di incandescenza del bromo, munendo un grande spettroscopio di Kirchhoff a due prismi di flint, di una camera oscura a lungo tiraggio con un obiettivo Steinheil di quasi un metro di distanza focale. Per tali prove fotografiche occorsero esposizioni di due a quattro ore.

Fotografando sulla stessa lastra lo spettro di assorbimento dei vapori di bromo a temperatura ordinaria, potei ancora osservare come questo è l'inverso dello spettro di emissione.

Sia per il bromo come per l'iodio le bande di emissione più belle lasciavano riconoscere l'orlo netto dalla parte del violetto e la sfumatura dalla parte del rosso, prendendo in considerazione la parte chiara; mentre quelle di assorbimento presentano, come è ben noto, la disposizione contraria; e ciò è in accordo col principio di Kirchhoff.

Concludendo risulta da queste esperienze che i vapori di bromo e di iodio fortemente riscaldati emettono radiazioni luminose che sono da ascrivere alla sola temperatura, e presentano uno spettro *di bande* di cui i ben noti spettri di assorbimento sono gl'inversi.

L'osservazione ad occhio e più ancora la fotografia di questi spettri richiede speciali cure, senza le quali si può facilmente incorrere nell'errore di giudicarli spettri continui.

Ringrazio il prof. Antonio Ròiti che ha messo a mia piena disposizione i copiosi mezzi del suo laboratorio.

(1) Saranno riprodotte in una prossima pubblicazione.

Fisica. — *Sopra un nuovo sistema di telegrafia senza filo.* Notizia estratta da una lettera dell'ing. ALESSANDRO ARTOM al PRESIDENTE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Le sesse nel lago di Garda* ⁽¹⁾. Nota preliminare del dott. EMILIO TEGLIO presentata dal Socio V. VOLTERRA.

La Società italiana di Fisica fin dal 1898, stabiliva di iniziare in Italia lo studio delle sesse. Si cominciò dal lago di Garda (Benaco). Venne dapprima collocato a Salò un mareografo modificato e ridotto a limnografo all'Istituto Fisico dell'Università di Modena. Ma l'istrumento non era molto sensibile, inoltre era collocato in una insenatura del lago, separata da un gruppo di isolette dal bacino principale, sicchè i moti particolari del piccolo bacino turbavano i fondamentali. Le curve ottenute a Salò non possono dunque servire ad uno studio preliminare dei fenomeni del lago.

Più tardi, e precisamente nell'ottobre 1901, venne collocato a Desenzano (estremità sud dell'asse longitudinale del lago) un limnografo Sarasin, e fu affidato alle cure del prof. Cozzaglio, direttore di quell'Osservatorio meteorologico. Debbo alla benevolenza del prof. Chistoni l'aver potuto studiare i limnogrammi ottenuti con quell'istrumento.

Queste curve sono ben lontane dall'essere complete: presentano anzi troppo spesso larghe interruzioni, sicchè quantunque abbraccino un periodo di quasi quattro anni, tuttavia non costituiscono una serie sufficiente di osservazioni. In particolare è da dolersi che manchino quasi completamente le osservazioni contemporanee a quelle fatte dal Valentin ⁽²⁾ per cura dell'Accademia delle scienze di Vienna, con un limnografo Sarasin posto a Riva, estremità nord dell'asse longitudinale del lago.

Mancano anche osservazioni locali meteorologiche contemporanee al presentarsi delle sesse, che pure sarebbero interessanti per lo studio delle cause o dei fenomeni concomitanti le oscillazioni delle acque del lago.

Riservandomi quindi a ritornare più ampiamente sull'argomento quando si abbia un più ricco e completo materiale d'osservazione ⁽³⁾, non credo inutile esporre intanto i risultati che si possono dedurre da un attento esame dei

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Osservatorio geofisico della R. Università di Modena.

⁽²⁾ J. Valentin, *Ueber die stehenden Seespieg, in Riva am Gardasee* (Wien. Ber. 1903).

⁽³⁾ Da poco tempo è stato collocato un limnografo a Toscolano sulla riva occidentale del lago.

limnogrammi ottenuti fin qui. Questi risultati si possono ridurre ai punti seguenti:

I. La massa d'acqua che costituisce il lago di Garda (calcolabile a km³ 49,76 circa ⁽¹⁾) è quasi ininterrottamente sottoposta a pronunciatissimi moti oscillatori.

II. Si verifica un'oscillazione della durata di 42,5 a 43 minuti. Questo valore coincide con quello trovato dal Valentin. È la sessa *longitudinale uninodale* del Garda, e corrisponde con molta approssimazione alla durata del periodo dedotta con la nota formola di Mérian:

$$t = \frac{2L}{\sqrt{gh}},$$

quando però si consideri soltanto il bacino occidentale, quello di Desenzano, come ha fatto anche il Valentin. Difatti il bacino orientale di Peschiera ha una piccola profondità rispetto alla profondità media del lago (in media 40 metri di fronte a 136 metri circa) ed è separato dal bacino principale per una scogliera subacquea.

III. Un'oscillazione della durata di 22,5 a 23 minuti che deve essere considerata come la *binodale longitudinale*.

IV. Oscillazioni di 30 minuti, di 16 minuti, di 8 minuti di durata, che si presentano con sufficiente frequenza, ed accompagnano talvolta le due precedenti. Non è da escludersi che quella di 30 minuti possa essere le sessa *trasversale*; le altre debbono considerarsi come *plurinodali*.

V. Si sono verificati parecchi tipi di sesse *dicrote* che talvolta seguono il presentarsi di un'oscillazione semplice. Altre volte si hanno curve molto complicate dalle quali, stante il poco materiale disponibile, non mi è stato possibile dedurre quali tipi di sesse abbiano interferito.

VI. Oltre le sesse si hanno anche le *vibrazioni*, oscillazioni di piccolissima durata ed ampiezza, più o meno regolari, che accompagnano di frequente le sesse ⁽²⁾. Nei limnogrammi si presentano sotto forma di dentelature delle curve.

VII. Il succedersi ininterrotto di una serie di sesse può continuare per parecchi giorni.

VIII. Serie di oscillazioni poco persistenti danno curve deboli e male sviluppate che spesso non permettono neppure di riconoscere un periodo; le serie più lunghe cominciano con oscillazioni irregolari che poi si vanno facendo più distinte e più sviluppate.

IX. L'ampiezza delle oscillazioni è variatissima anche per lo stesso tipo di sessa; è però indipendente dalla durata.

⁽¹⁾ I dati numerici relativi al lago sono dedotti in parte dalla *Carta idrografica* del Benaco edita dall'Ufficio Idrografico della R. Marina sotto la direzione del Capitano di vascello Cassanello, in parte dal libro *Il lago di Garda* di G. Jolitto (Bergamo, Istituto Arti Grafiche, 1904).

⁽²⁾ Cfr. Forel, *Le lac Léman*, vol. II, pag. 214.

X. Si presentano sesse fino a 115 mm. di ampiezza, come nella serie che va dall'11 al 12 dicembre 1901. Il tipo di sessa corrispondente a questa ampiezza non è ben definito, per le forti vibrazioni che l'accompagnavano e perchè lo strumento funzionava allora con una piccola velocità per la carta ⁽¹⁾ (20 mm. all'ora) insufficiente per la forma complicata delle curve.

Si presentarono anche ampiezze di 127 mm. come nella serie di sesse uninodali che va dal 28 febbraio al 1° marzo 1902.

XI. Durante una serie di sesse l'ampiezza diminuisce regolarmente solo quando le oscillazioni sono ben pronunziate e regolari.

XII. Dai dati finora avuti in esame non si può stabilire in quali circostanze si presentino le sesse nel lago di Garda, e tanto meno quando un tipo piuttosto che un altro; sembra però che la maggior frequenza ed intensità si abbiano nei periodi di più forti perturbazioni atmosferiche. Si ebbero sesse anche in tempo di fenomeni sismici.

Mineralogia. — *Nuove forme e nuovo tipo cristallino dell'anatasio della Binnenthal.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Dopo la classica monografia di C. Klein ⁽²⁾ sopra l'anatasio della Binnenthal non pareva probabile che questo giacimento dovesse offrire qualche cosa di nuovo ad ulteriori osservazioni. In seguito invece V. von Zepharovich ⁽³⁾, G. Seligmann ⁽⁴⁾, H. Baumhauer ⁽⁵⁾, per dir solo dei principali, ci fecero conoscere nuove forme e nuovi tipi cristallini oltre quelli descritti da Klein; ed ora con il presente lavoro aggiungo alcune nuove osservazioni sopra cristalli di anatasio provenienti da questo giacimento, che sembra debba offrire ad ogni studioso inesauribile messe di forme e di combinazioni non ancora conosciute.

Il campione, che è oggetto del presente studio, fu acquistato a Göschenen dal capitano Alberto Pelloux e fa parte della sua privata collezione. Egli si accorse che i cristalli di anatasio differivano notevolmente nell'abito da quelli di tutti gli altri campioni da lui posseduti o osservati nei musei o presso i negozianti e, pensando che potessero essere degni di accurate osser-

⁽¹⁾ Convenien rammentare che il limnigrafo Sarasin offre due velocità per la carta, l'una di $\frac{1}{8}$ di mm. al minuto, l'altra di 1 mm. al minuto, più conveniente.

⁽²⁾ C. Klein, *Beiträge zur Kenntniss des Anatas.* Neues Jahrbuch Min. 1875, (337-368).

⁽³⁾ V. von Zepharovich, *Anatas aus dem Binnenthale.* Zeitsch. Kryst. VI (240-243).

⁽⁴⁾ G. Seligmann, *Anatas aus dem Binnenthale.* Neues Jahrbuch Min. 1881, II, 269; idem, *Anatas von der Alp Lercheltini im Binnenthal.* Zeitsch. Kryst. XI (337-343).

⁽⁵⁾ H. Baumhauer, *Die Krystallstruktur des Anatas.* Zeitsch. Kryst. XXIV 555.

vazioni, volle gentilmente affidarmene lo studio; e di ciò vivamente lo ringrazio.

Nel campione da me esaminato i cristalli di *anatasio* si trovano sopra un gneiss molto ricco di mica e alquanto alterato e sono accompagnati da numerosissimi cristalli di *quarzo*, da pochi cristalli di *adularia* e da abbondantissima *clorite*. L'anatasio è evidentemente il più recente dei minerali che con lui si accompagnano: infatti i suoi cristalli si trovano sopra quelli di quarzo e, quando ne sieno staccati, rimane in alcuni di essi un incavo regolare corrispondente alla parte dei cristalli di quarzo su cui si erano appoggiati. Questi caratteri di paragenesi e di giacimento sono propri dei campioni di Alp Lercheltiny, nome di provenienza più esatto e più appropriato di quello troppo generico di Binnenthal.

I cristalli di anatasio da me esaminati presentano dimensioni variabili e giungono fino a 4 mm. di lunghezza e $2\frac{1}{2}$ mm. di larghezza; hanno colore giallo miele o giallo bruno, variabile talora nello stesso cristallo in cui, come sarà chiarito meglio in seguito, una parte è colorata in giallo miele assai chiaro, mentre l'altra parte presenta una tinta assai più scura. La lucentezza è quasi adamantina.

Le forme osservate sono le seguenti:

$c \{001\}$

$R \{3.0.10\} * E \{203\} * e \{101\} q \{201\} g \{701\}$

$\mu \{1.1.14\} z \{113\} K \{112\} H \{332\} * w \{221\}$

$T \{11.2.12\} * \tau \{313\} L \{25.11.5\} *$

Le forme $H \{332\}$, $E \{203\}$, $R \{3.0.10\}$, $T \{11.2.12\}$, $L \{25.11.5\}$ sono nuove per l'anatasio.

Le forme $\mu \{1.1.14\}$ e $q \{201\}$ sono nuove per il giacimento di Alp Lercheltiny.

Nel seguente quadro riassumo le misure, che servirono alla determinazione delle forme già note, poste a confronto con i valori calcolati secondo il rapporto parametrico di Miller 1:1,7771 adottato dalla maggior parte degli autori.

Angoli	n	Osservati		Calcolati
		Limiti	Medie	
(101) : (001)	4	60° 32' — 60° 51'	60° 44'	60° 38'
(101) : (112)	1	—	38 7	38 2 $\frac{1}{2}$
(201) : (001)	3	74 16 — 74 40	74 27	74 17
(201) : (021)	1	—	85 40	85 47 $\frac{1}{2}$
(701) : (001)	2	85 8 — 85 28	85 18	85 24
(112) : (001)	5	51 11 — 51 33	51 26 $\frac{1}{2}$	51 29
(113) : (001)	4	39 51 — 40 14	40 2	39 57
(113) : (113)	1	—	54 18	54 1
(221) : (001)	5	78 29 — 78 51	78 44	78 45
(1.1.14) : (001)	2	9 53 — 10 14	10 3 $\frac{1}{2}$	10 10 $\frac{1}{3}$
(313) : (001)	5	61 42 — 62 7	61 58	61 54 $\frac{1}{2}$
(313) : (313)	1	—	32 27	32 24

La nuova bipiramide tetragonale di 1° ordine H }332{ si presenta con facce discretamente grandi e lucenti: il suo simbolo fu potuto determinare con esattezza per mezzo delle seguenti misure:

$$\begin{aligned}(332):(001) &= \text{limiti di 3 misure } 74^{\circ} 57' - 75^{\circ} 15' \text{ media } 75^{\circ} 4' \text{ calcolato } 75^{\circ} 8\frac{1}{2}' \\ (332):(101) &= \text{ " " 2 " } 43^{\circ} 49' - 44^{\circ} 3' \text{ " } 43^{\circ} 56' \text{ " } 43^{\circ} 50'\end{aligned}$$

Si presenta con facce predominanti nella zona delle piramidi di 1° ordine corrispondentemente ad una delle estremità dell'asse di simmetria principale. È da osservare che invece, la protopiramide di simbolo }223{ predomina nei cristalli del tipo IV di Klein ⁽¹⁾ e quella di simbolo }335{ in uno di quelli descritti da von Zepharovich ⁽²⁾.

Il simbolo della nuova bipiramide tetragonale di 2° ordine E }203{ risulta dalle zone [(001):(010)] e [(313):(113)]. Si presenta con faccettine assai piccole corrispondentemente ad una delle estremità dell'asse di simmetria quaternaria, con facce estese, ma piuttosto opache e striate corrispondentemente all'altra estremità. Queste ultime danno riflessi pallidi e multipli, dovuti forse alla presenza di facce vicinali e quindi le misure su di esse sono poco esatte, come si vede dal seguente risultato:

$$\begin{aligned}(203):(001) &= \text{limiti di 4 misure } 48^{\circ} 20' - 50^{\circ} 37' \text{ media } 49^{\circ} 23' \text{ calcolato } 49^{\circ} 50' \\ (203):(113) &= \text{ " " 2 " } 32^{\circ} 15' - 33^{\circ} 17' \text{ " } 32^{\circ} 46' \text{ " } 32^{\circ} 42'\end{aligned}$$

Nel secondo angolo il discreto accordo fra il valore medio misurato e il calcolato non è che casuale, come appare dai limiti delle osservazioni.

Il simbolo }203{ quindi merita conferma, perchè potrebbe anche essere sostituito da uno molto vicino a indici più complicati; caso che non è raro nell'anatasio, dove accanto a simboli come }221{, }112{, }114{, }115{, }117{, si trovano simboli come }15.15.8{, }5.5.11{, }5.5.12{, }5.5.19{, }4.4.21{, }3.3.20{ e dove invece di }104{ si trova }5.0.19{ ⁽³⁾.

La nuova bipiramide tetragonale di 2° ordine R }3.0.10{ si presenta con due sole facce, però abbastanza estese, ad una estremità di un cristallo; esse permisero due buone misure e quindi il simbolo si può ritenere sicuro: (3.0.10):(001)=limiti di 2 misure 28° 5' — 28° 10' media 28° 7½' calcolato 28° 4'

Le nuove bipiramidi a base ottagonale T }11.2.12{ e L }25.11.5{ furono determinate per mezzo delle seguenti misure sufficientemente esatte:

(1) Loc. cit., pag. 352, figg. 7-8.

(2) Loc. cit., pag. 240, fig. 6.

(3) Vedi: Brezina, *Kryst. Studien an Wiserin Xenotim*, u. s. w. Tschermak's Min. Mitth. 1872, pag. 15; Groth, *Strassburger Sammlung*, pag. 109; von Zepharovich, loc. cit., pag. 242; Baumhauer, loc. cit., pag. 555 e seg.

Angoli	n	Osservati		Calcolati
		Limiti	Medie	
(11.2.12) : (001)	4	58° 34' — 58° 56'	58° 47'	58° 52'
(11.2.12) : (11.2.12)	2	17 35 — 17 53	17 44	17 37
(11.2.12) : (113)	2	31 53 — 32 17	32 5	31 58½
(11.2.12) : (313)	1	—	25 0	25 6
(11.2.12) : (11.25.5)	1	—	58 8	58 0½
(25.11.5) : (001)	4	83 57 — 84 16	84 10	84 7
(25.11.5) : (25.11.5)	2	46 56 — 47 14	47 5	47 14
(25.11.5) : (113)	2	47 29 — 47 47	47 38	47 36½
(11.25.5) : (313)	1	—	82 31	82 33½

Non è da far meraviglia per i simboli alquanto complessi, che spettano a queste due nuove forme, quando si rifletta che è proprietà spiccata dell'anatasio, quella di presentare facce con simboli molto complicati e che perciò una serie piuttosto lunga di forme siffatte, e in modo speciale fra le bipiramidi ditetragonali, è stata ripetutamente e sicuramente osservata. Nè i simboli da me fissati sono certo fra i più complessi. D'altra parte quelli più semplici ad essi vicini cioè (616) o (516) e (521) non danno la dovuta corrispondenza fra misura e calcolo, come ho avuto agio di constatare. Credo degno di nota il fatto che l'indice 11, che entra nel simbolo di ambedue queste forme nuove, ricorre sovente nelle forme dell'anatasio: sono già conosciute infatti le forme {5.5.11}, {11.1.4}, {11.3.44}, {11.3.45}.

La bipiramide {201}, comune in altri giacimenti, non era ancora conosciuta nei cristalli della Binnenthal: si presenta con facce piccole, ma perfette.

Le facce della bipiramide {1.1.14} si presentano, come sottili listerelle fra {112} e la base: anche questa forma è nuova per la Binnenthal, essendo stata osservata soltanto da Des-Cloizeaux⁽¹⁾ in cristalli di Minas Geraës.

L'abito, che i cristalli da me osservati presentano è assolutamente nuovo. Essi hanno un aspetto che non si esiterebbe a classificare come emimorfo: infatti terminano molto diversamente alle due estremità dell'asse di simmetria principale (le figure 1 e 2 rappresentano appunto la parte superiore e la parte inferiore di un medesimo cristallo). Ad una di queste estremità mostrano un abito tabulare per predominio della base; all'altra estremità invece hanno la base assai ridotta e un abito piramidale con predominio di piramidi acute, tanto da giustificare più che mai il classico nome di anatasio. Mentre la parte

(¹) Des-Cloizeaux, *Minéralogie*, II, pag. 200.

superiore non ha alcuna affinità con i tipi conosciuti nei giacimenti di Bin-nenthal e ricorda forse i cristalli di Minas Geraës o quelli descritti da Jeremejew della Russia asiatica ⁽¹⁾, la parte inferiore invece per il predominio di bipiramidi ottagonali fra cui la $\{313\}$ e della bipiramide tetragonale $\{113\}$ ricorda uno dei tipi descritti da von Zepharovich ⁽²⁾, sebbene ne differisca per tanti altri caratteri, che saltano subito agli occhi da un esame comparativo della figura data da questo autore e della qui unita figura 2. Nella

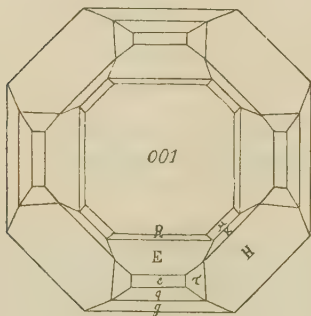


FIG. 1.

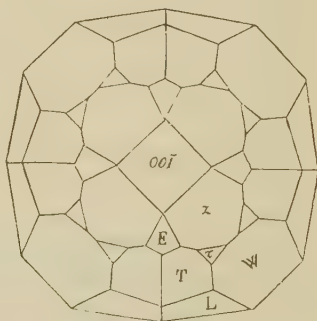


FIG. 2.

parte superiore oltre la base hanno maggior sviluppo le forme $\{203\}$ e $\{332\}$, mentre tutte le altre sono subordinate; nella parte inferiore predominano soprattutto la $\{221\}$, meno la $\{113\}$ ed, ora una ora l'altra, secondo gli ottanti, delle tre bipiramidi ditetragonali.

Come ho detto in principio i cristalli più grandi, che sono quelli appunto che presentano quest'abito, per così dire emimorfo, sono diversamente colorati; cioè, in corrispondenza della parte superiore, dove la base è assai più estesa, presentano colore giallo bruno piuttosto scuro, mentre la parte inferiore è trasparente e di color giallo miele chiaro. Si deve ammettere che, durante la formazione del cristallo, la soluzione che lo generava abbia leggermente mutato di natura o che si sieno mutate leggermente le condizioni fisiche che accompagnavano la cristallizzazione del biossido di titanio. Ciò spiegherebbe il fatto della diversità di colore e della diversità di forma corrispondentemente alle due parti diversamente colorate. La parte più chiara è quella che continua ed in parte racchiude la più oscura. Si ricordi a questo proposito che G. Seligmann ⁽³⁾ ha descritto cristalli di anatasio della Bin-

(1) P. W. Jeremejew, *Anatas und Brookit aus den Ländereien der Orenburgischen Kasaken* (sunto nella Zeitsch. Kryst., XIII, pag. 201); idem, *Beschreibung einiger Mineralien aus den Goldseifen der Ländereien der Orenburgischen Kasaken* (sunto ibidem, XV, pag. 541).

(2) Cfr. la fig. 6 del citato lavoro.

(3) Zeitsch. Kryst., XI, pag. 342.

nenthal di color giallo chiaro, che ne racchiudono completamente altri di color bruno scuro e di forma diversa, ma in associazione perfettamente parallela. Non è precisamente il nostro caso, ma qualche cosa di simile.

* * *

G. Seligmann nel suo citato lavoro enumera le nuove forme di anatasio descritte dopo la pubblicazione della monografia di C. Klein (1875) e che, aggiunte a quelle note precedentemente, sommano in tutto a 49. Egli avrebbe dovuto computarne 54, perchè non tenne conto delle }5.0.19{, }5.5.11{, }5.5.12{ di Groth ⁽¹⁾, della }801{ di Klein ⁽²⁾, della }3.3.20{ di von Zepharovich ⁽³⁾ già note alla data del suo lavoro.

In seguito furono aggiunte le seguenti nuove forme:

σ_1	}11.3.44{	— K. Busz ⁽⁴⁾	— Bourg d'Oisans. Dauphiné.
	}3.2.4{	— Penfield, Kunz ⁽⁵⁾	— Placerville. California.
	}11.3.45{	— G. Boeris ⁽⁶⁾	— Scipsius (S. Gottardo).
	}4.1.16{	— " "	— " "
H	}3.3.2{	— F. Millosevich	— Binnenthal.
? E	}2.0.3{	— " "	— " "
R	}3.0.10{	— " "	— " "
T	}11.2.12{	— " "	— " "
L	}25.11.5{	— " "	— " "

Alle quali devono aggiungersi le molte forme vicinali determinate da Baumhauer (loc. cit.).

Compio il dovere di ringraziare il prof. L. Bucca per l'ospitalità concessami nel Gabinetto di mineralogia della R. Università di Catania, nel quale ho eseguito il presente lavoro.

(1) Loc. cit., pag. 109.

(2) *Briefliche Mittheilung*. Neues Jahrbuch Min., 1875, pag. 851.

(3) Loc. cit., pag. 242.

(4) K. Busz, *Anatas von Bourg d'Oisans* (Dauphiné). Zeitsch. Kryst., XX, pag. 557.

(5) G. F. Kunz, *Notizen über Brookit, Anatas, Quarz und Rubin*. Sinto nella Zeitsch. Kryst. XXIII, pag. 520.

(6) G. Boeris, *Sulla ottaedrite di Scipsius* (S. Gottardo). Atti Soc. ital. sc. nat. Milano, 1902, XL, pag. 339.

Chimica. — *Sui nitrosolfuri di ferro* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e D. VENDITORI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

PARTE SPERIMENTALE I.

Le accurate ricerche di Pawel e soprattutto di Marchlewski e Sachs (loc. cit.) hanno posto fuori di dubbio che con i metodi seguiti da Roussin, Demel e Rosenberg si giunge ad un miscuglio più o meno impuro di sali tutti appartenenti al tipo:



Questi ultimi tre A., a simiglianza di quello che poi fecero Pawel e Marchlewski e Sachs, hanno preparato, come si è visto, i nitrosolfuri facendo agire, sebbene in quantità diverse, sul solfato ferroso un nitrito alcalino (di sodio o di potassio) ed un solfuro o solfidrato alcalino (di sodio, ammonio o potassio). Era logico ammettere anche *a priori* che, data l'eguaglianza in linea generale della reazione, dovessero questi chimici giungere, a parte la purezza del prodotto ed il maggiore o minor rendimento, allo stesso tipo di nitrosolfuri.

Spetta a Pawel il merito di avere stabilito per il primo, a forza di ripetuti tentativi e sempre mantenendosi fedele alla reazione primitiva di Roussin, le proporzioni più opportune delle tre sostanze reagenti, seguendo le quali si ha veramente un buon ricavato di nitrosolfuro.

Noi abbiamo creduto anzitutto opportuno di preparare il sale di Roussin secondo le norme indicate da Pawel per il sale potassico, nella sua ultima Memoria ⁽²⁾. Il bellissimo prodotto nero cristallino, che così si ottiene, ricristallizzato per tre volte dall'acqua, sempre con l'aggiunta di poche gocce di potassa diluita, venne conservato sopra cloruro di calcio, al riparo dalla luce. In queste condizioni si mantenne inalterato e poté così sottoporsi all'analisi,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Si aggiungono ad una soluzione bollente di gr. 35 di NO^3Na in 400 cm³. di acqua cmc. 400 di solfidrato di potassio (preparato da gr. 44 di KHO): si riscalda di nuovo fino ad incipiente ebollizione e si aggiunge a poco a poco ed agitando frequentemente una soluzione di gr. 159 di SO^4Fe , $7\text{H}^2\text{O}$ in 1200 cm³. di acqua addizionata di una goccia di SO^4H^2 diluito. Si pone poi tale miscuglio su bagnomaria bollente per circa mezz'ora, agitando frequentemente. Si filtra rapidamente per separare il precipitato verde-scuro formatosi e si lascia il filtrato in riposo per 48 ore, dopo avervi aggiunto un po' di soluzione di potassa. Il sale cristallino depositosi viene cristallizzato due volte dall'acqua a 70°: viene raccolto dopo 48 ore e protetto dalla luce. Si ottengono così circa 30 gr. di sale puro. (Pawel, Berichte 15. 2600).

Circa i metodi da noi impiegati per analizzare il nitrosolfuro, dobbiamo notare che:

1. Il *ferro* ed il *potassio* si determinarono arroventando debolmente il composto, aggiungendo poi qualche goccia di acido nitrico e riportando a secco.

Si calcinava quindi in presenza di acido solforico: si aveva così un residuo costituito da $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{SO}^4\text{K}^2$ che si lisciviava con acqua, pesando l' Fe^2O^3 rimasto indiscioltto, ed il solfato alcalino asportato. Ovvero si dosava il ferro, trattando ripetutamente la sostanza su bagnomaria con acqua regia, e precipitando poi con ammoniaca.

2. L'*azoto* col metodo Dumas, mescolando bene la sostanza insieme a cromato di piombo, con lungo strato di CuO e con grandi guardie di rame ridotto (in forma di trucciolini e spirali). L'azoto svoltosi non dava reazione col solfato ferroso.

3. Lo *zolfo* come solfato di bario, ossidando la sostanza in tubo chiuso con acido nitrico concentrato e riprendendo il residuo con acido cloridrico

4. L'*acqua* arroventando la sostanza in lenta corrente di anidride carbonica (in presenza di cromato di piombo e di spirali di rame ridotto) e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio. L'acqua svoltasi aveva reazione neutra.

Riferiamo qui i risultati analitici da noi ottenuti:

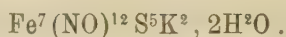
I	Sost. gr.	0,4184	→	gr.	0,2284	Fe^2O^3	→	gr.	0,0583	SO^4K^2
II	" "	0,4650	→	"	0,2566	"	→	"	0,0680	"
III	" "	0,5046	→	"	0,5943	SO^4Ba ,				
IV	" "	0,3653	→	"	0,4388	"				
V	" "	0,2151	→	cm^3 .	30,3	N (a 15°,5 ed a 758,2 mm.)				
VI	" "	1,3560	→	gr.	0,0504	H^2O .				

Trovato						Trovato da	Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	VI	Pawel (III)	Fe*(NO) ⁷ S ³ K, H ² O
Fe	38,21	38,63	—	—	—	—	37,92	38,12
S	—	—	16,20	16,52	—	—	16,42	16,37
N	—	—	—	—	16,39	—	16,53	16,73
K	6,26	6,57	—	—	—	—	6,60	6,66
H ² O	—	—	—	—	—	3,72	3,06	3,06

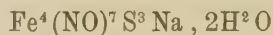
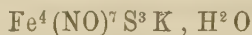
Il sale di Roussin preparato adunque con le norme indicate da Pawel nella sua ultima Memoria porta realmente ad ammettere per esso, come una delle probabili, la formola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}^2\text{O}$, stabilita per il primo da Pawel e poi confermata dai lavori di Marchlewski e Sachs (per quanto questi ultimi abbiano dato per il loro sale potassico la formola anidra $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}$).

Pawel però nelle due prime Memorie, in cui asserisce di avere preparato questo sale adoperando altre proporzioni di nitrito e di solfuro alcalino,

aveva stabilito, come si è visto, per i sali di potassio e di sodio le formole:



Nell'ultima Memoria egli trasforma queste formole, senza dirne le ragioni, nelle altre:



le quali apparentemente si presentano ben differenti, ma è facile vedere come sieno basate su percentuali quasi concordanti. Si hanno infatti i seguenti calcolati:

	$\text{Fe}^7(\text{NO})^{12}\text{S}^5\text{K}^2, 2\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{K}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^7(\text{NO})^{12}\text{S}^5\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
Fe	38,17	38,12	38,06	38,00
S	15,61	16,37	15,53	14,54
N	16,41	16,73	16,31	16,67
K	7,62	6,66	—	—
Na	—	—	4,46	3,91
H ² O	3,51	3,06	7,00	6,11

dal che può sicuramente dedursi che i sali di potassio e di sodio descritti da Pawel nelle prime due Memorie sono identici a quelli descritti nell'ultima Memoria. Trattasi solo di interpretazione differente, secondo l'una o l'altra delle due formole, basate su percentuali analitiche quasi identiche, nel mentre i sali analizzati da Pawel nel corso delle sue ricerche erano sempre gli stessi.

Tutti i chimici (Roussin, Demel, Rosenberg, Pawel, Marchlewski e Sachs) che hanno impiegato la reazione tripla di Roussin, sono perciò giunti ad ottenere unicamente nitrosolfuri del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$. Nitrosolfuri di tipo perfettamente eguale abbiamo visto che hanno pure ottenuto Hofmann e Wiede (loc. cit.) impiegando metodi differenti di preparazione. Rimanevano perciò a controllare soltanto, come discordanti da questo tipo, i dati di Porzczinsky e quelli recenti di Marie e Marquis.

Fermiamoci per primo al metodo di preparazione seguito dal Porzczinsky (aggiunta di solfidrato sodico ad una soluzione di NO nel solfato ferroso).

Pawel, senza basarsi su alcuna esperienza, ammette che Porzczinsky abbia in tal modo ottenuto il sale sodico (del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$) impuro di solfo e già parzialmente decomposto.

Anche Marchlewski e Sachs ammettono ciò, senza però darne neppure essi alcuna ratifica sperimentale.

Abbiamo creduto perciò necessario di ripetere il metodo di Porzczinsky. Vale a dire si è saturata a temperatura ordinaria una soluzione di solfato ferroso ($\text{SO}^4\text{Fe}, 7\text{H}^2\text{O}$; al 20 %) con NO fino a rifiuto e quindi vi si è

aggiunta una soluzione di solfidrato sodico (ottenuta saturando con gas solfidrico una soluzione al 10 % di idrato) fino ad ottenere reazione neutra. Tale miscuglio lentamente evaporato su bagnomaria, mentre si decompone in gran parte, dà con rendimento molto scarso un insieme di cristalli setacei, neri, lucenti, aventi perfettamente l'aspetto e le proprietà del sale sodico $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Il prodotto ricristallizzato per due volte dall'acqua, seccato bene tra carta, venne prontamente analizzato, avendo esso notevole tendenza a decomporsi.

I	Sost.	gr.	0,4538	→	gr.	0,2452	Fe^3O^3	→	gr.	0,0600	SO^4Na^2
II	"	"	0,3814	→	"	0,2052	"	→	"	0,0487	"
III	"	"	0,4711	→	"	0,2576	"	→	"	0,0640	"
IV	"	"	0,6100	→	"	0,6621	SO^4Ba .				

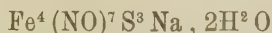
	I	II	III	IV	Trovato da Porczizinsky	Calcolato per $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
Fe	37,82	37,66	38,28	—	39,90	38,00
S	—	—	—	14,93	21,04	14,54
Na	4,28	4,14	4,40	—	—	3,91

Rimane così da noi dimostrato, come avevano supposto Pawel e Marchlewski e Sachs, che anche Porczizinsky era giunto ad un nitrosolfuro dello stesso tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$, adoperando un metodo che non si presta certamente, dato il rendimento molto scarso, alla preparazione di tali nitrosolfuri.

Rimaneva a controllare la formola di Marie e Marquis, che *a priori* trovavasi in troppo forte contrasto con tutte le conoscenze finora note in riguardo ai nitrosolfuri.

Marie e Marquis hanno sospeso, come si è detto, del solfuro di ferro di fresco preparato in una soluzione di NO^2Na (una parte di FeS e tre parti di NO^2Na) e mantenendo tale miscuglio su bagnomaria vi hanno fatto agire per più ore una corrente di CO^2 fino a che tutto il solfuro di ferro era scomparso. Al composto nero cristallino che così ottennero gli A. assegnarono la formola $\text{Fe}^3\text{N}^5\text{O}^6\text{S}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$, vale a dire Marie e Marquis sarebbero giunti in tali condizioni ad ottenere un composto esente di alcali in contraddizione con tutto quello che da Pawel in poi si conosce sui nitrosolfuri di ferro.

Noi abbiamo ripetuto, seguendolo in tutti i dettagli, il metodo di Marie e Marquis e siamo giunti così ad ottenere con buon rendimento, in bellissimi aghi setacei, il nitrosolfuro di ferro e di sodio:



di tipo perfettamente identico a quello generale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}', x\text{H}^2\text{O}$ che

abbiamo visto costantemente formarsi. Non si comprende come a Marie e Marquis sia sfuggita la presenza del sodio nel composto da essi ottenuto ed abbiano assegnato al prodotto la formola $\text{Fe}^3\text{N}^5\text{O}^6\text{S}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$ asserendo *a sostegno di essa* che questa formola è molto vicina a quella data da Rosenberg nella sua prima Memoria ($\text{Fe}^6(\text{NO})^{10}\text{S}^5, 4\text{H}^2\text{O}$). Marie e Marquis, che si sono spinti anche a dare al loro composto una formola di costituzione in base a prove del tutto insufficienti, hanno così mostrato di ignorare tutti gli estesi lavori eseguiti in proposito dal 1879 in poi, sia dallo stesso Rosenberg (2^a Memoria), sia dal Pawel, da Marchlewski e Sachs, da Hofmann e Wiede.

Che il prodotto ottenuto da Marie e Marquis appartenga al tipo di nitro-solfuri $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}'$, $x\text{H}^2\text{O}$ lo dimostra anche *a priori* la molto notevole concordanza delle percentuali che, ad eccezione ben si intende del sodio, si calcolano per l'una e l'altra formola:

Calcolato per:		
	$\text{Fe}^3\text{N}^5\text{O}^6\text{S}^2 + 1,5\text{H}^2\text{O}$ (Marie e Marquis)	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
Fe	38,64	38,00
S	15,50	14,54
N	16,36	16,67
Na	—	3,91
H ² O	6,62	6,11

Quello che manca per completare la somma delle percentuali è da Marie e Marquis calcolato *per differenza* come ossigeno (22,88 % di ossigeno).

Riportiamo le analisi da noi eseguite sul sale sodico preparato col metodo di Marie e Marquis, analisi che vennero condotte con le stesse norme accennate per il sale potassico.

I	Sost.	gr.	0,4819	→	gr.	0,2609	Fe^2O^3	→	gr.	0,0625	SO^4Na^2
II	"	"	0,4524	→	"	0,2442	"	→	"	0,0584	"
III	"	"	0,4112	→	"	0,4487	SO^4Ba				
IV	"	"	0,1849	→	cm ³ .	25,7	di N (a 15° ed a 759,7 mm.)				
V	"	"	1,3121	→	gr.	0,0864	H^2O .				

	Trovato					Calcolato per $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$
	I	II	III	IV	V	
Fe	37,90	37,79	—	—	—	38,00
S	—	—	15,01	—	—	14,54
N	—	—	—	16,30	—	16,67
Na	4,21	4,19	—	—	—	3,91
H ² O	—	—	—	—	6,58	6,11

Per quanto le analisi qui riportate lo dimostrino all'evidenza, tuttavia per provare ancora maggiormente che il nitrosolfuro di Marie e Marquis appartiene al tipo generale $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}^1, x\text{H}^2\text{O}$, noi abbiamo precipitato a temperatura ordinaria dalla soluzione di quel nitrosolfuro, il sale di tallio, pochissimo solubile, a mezzo di una soluzione di solfato talloso. Il sale di tallio, come si è visto, è stato per il primo preparato da Pawel (III) e poi ripreparato da Marchlewski e Sachs ed infine da Hofman e Wiede, sempre partendo dal sale sodico o potassico per doppio scambio con una soluzione tallosa.

Il sale di tallio si ricristallizzò sciogliendolo in poco alcool e mantenendo la soluzione nel vuoto. Fu analizzato con i metodi usati da Pawel e poi nuovamente seguiti dagli altri A. accennati. La soluzione cioè della sostanza, debolmente acida per acido cloridrico, fu trattata con zinco: il tallio separatosi sciolto in acido solforico diluito e precipitato, previa neutralizzazione della soluzione, con ioduro potassico. Nel filtrato, separato dal tallio, si fece agire l'idrogeno nascente e si dosò il ferro con soluzione N/10 di MnO^4K .

I	Sost.	gr.	0,2938	→	gr.	0,1306	JTl	→	cm ³ .	15.4	MnO ⁴ K N/10
II	"	"	0,3111	→	"	0,1348	"	→	"	16,35	" "
III	"	"	1,2480	→	"	0,0338	H ² O				

	Trovato			Calcolato per $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$
	I	II	III	
Fe	29,31	29,40	—	29,78
Tl	27,41	26,74	—	27,10
H ² O	—	—	2,71	2,39

Al nitrosolfuro di ferro e tallio da noi ottenuto in tal caso appartiene adunque la formola $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$ (in concordanza con quello che hanno trovato Pawel (III) e Marchlewski e Sachs). Ciò che conferma in modo indubbio che il nitrosolfuro preparato col metodo di Marie e Marquis è del tipo $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{X}, x\text{H}^2\text{O}$ (1).

(1) A proposito del sale di tallio dobbiamo notare che Hofmann e Wiede hanno dato per esso la formola anidra $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}$. Il contenuto di una molecola di acqua per un composto di così alto peso molecolare non importa, come qui sotto vedesi, che differenze ben minime nelle percentuali del ferro e del tallio:

	Calcolato per:	
	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}$ (Hoffmann e Wiede)	$\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$ (Pawel III, Marchlewski e Sachs)
Fe	30,50	29,78
Tl	27,80	27,10
H ² O	—	2,39

Le determinazioni di acqua da noi eseguite, scaldando la sostanza con cromato di piombo, in lenta corrente di anidride carbonica, unite alla concordanza delle percentuali, ci hanno fatto attribuire al nostro sale di tallio la formola idrata $\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3\text{Tl}, \text{H}^2\text{O}$.

Possiamo perciò concludere che tutti i chimici che si sono occupati della preparazione dei sali di Roussin sono giunti sempre ed unicamente ad ottenere sali della formola generale:



tipo che abbiamo visto costantemente formarsi anche con metodi e con condizioni di preparazione molto differenti.

Tale formola rappresenta per ora unicamente la composizione centesimale dei sali di Roussin; non è da escludersi che possa essa subire delle modificazioni, specialmente per quel che riguarda l'esistenza in essa di sette gruppi NO. La presenza dei gruppi NO nelle molecole dei nitrosolfuri è stata, come si è visto, ammessa generalmente da tutti i chimici a partire da Roussin, ma, come vedremo in seguito, trovasi ancora basata su prove del tutto superficiali ed insufficienti.

Abbiamo poi visto che tutti i nitrosolfuri (di Na, K, NH^4 , Rb, Cs, Ti^1), anche se ottenuti per precipitazione e perciò pochissimo solubili (RbCs, T, Ti^1), hanno generalmente nella loro composizione almeno una molecola di acqua. Si considera per ora quest'acqua come di cristallizzazione, ma niente può escludere che essa, con la sua presenza costante, non intervenga a far parte della costituzione dei nitrosolfuri, nè può essere un criterio per ammetterla come acqua di cristallizzazione il fatto che essa si allontana generalmente a 100° , quando già a 70° - 80° i nitrosolfuri cominciano a decomorsi svolgendo prodotti nitrosi. Come d'altro lato non è improbabile che entri in giuoco nella costituzione dei nitrosolfuri, ad es., qualche altro atomo di ossigeno, la cui presenza non porterebbe che sbalzi inapprezzabili nelle percentuali di composti a così alto peso molecolare.

Tutto ciò non potrà essere chiarito che dallo studio della costituzione (e dalla determinazione della grandezza molecolare) di questi singolari composti, studio che, come vedremo, può affrontarsi per numerose vie sia di indole genetica che analitica. Di esso torneremo prossimamente ad occuparci, paghi per ora di aver potuto nettamente delimitare il materiale di studio per le nostre successive ricerche.

Chimica. — *Equivalente elettrochimico del Tellurio.* Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il Tellurio da me impiegato nelle esperienze che ho descritto in una Nota precedente ⁽¹⁾, era stato provveduto da Kahlbaum e fu sottoposto a purificazione per fusione con KCN puro, precipitazione dalla soluzione di questo con corrente d'aria, lavaggio, trasformazione in nitrato basico e TeO_2 ,

(1) V. pag. 23.

e TeO_2 , precipitazione dal Te con corrente di SO_2 dalla soluzione cloridrica di lavaggio, essiccamento, fusione in atmosfera di H e infine distillazione ripetuta per tre volte nel vuoto.

Il Te si presenta allora cristallizzato in aghi, con lucentezza e splendore metallico, di colore simile a quello dell'Ag.

Ad imitazione del lavoro eseguito da Hittorf⁽¹⁾ sul Cr, e da Marino⁽²⁾ sul Va, io credetti opportuno e necessario di ricercare prima con quale grado di combinazione il Te passi in soluzione nei diversi elettroliti, sotto l'influenza di una corrente esterna⁽³⁾. Allo scopo di stabilire quantitativamente il grado di ossidazione che si originava nella cellula elettrolitica in cui il Te funzionava da anodo in elettroliti in cui alla temperatura ordinaria esso si mostra indifferente, ricorsi presso a poco alla disposizione proposta da Hittorf⁽⁴⁾, inserendo nel circuito di 4 accumulatori la cellula a forma di un tubo a V con anodo di Te e catodo di Pt, due voltametri ad Ag, ed un reostato. Quando la corrente era passata per un tempo sufficiente, determinavo la perdita di peso dell'anodo, mentre d'altra parte pesava la quantità di Ag deposto. Nella maggior parte dei casi però la cellula si polarizzava, e la intensità di corrente andava diminuendo sempre più, fino a mantenersi costante ad un valore assai basso; talvolta, come nel caso dell' H_2SO_4 , il Te diventava completamente inattivo, e l'anodo stesso aumentava di peso. Ho potuto constatare che questa inattività era dovuta alla formazione di un ossido molto basso di Te, probabilmente TeO , che ne rivestiva la superficie, impedendo il passaggio della corrente, fatto presso a poco analogo a quello dell'Al, che impiegato come elettrodo in un voltmetro, non lascia passare la corrente alternata che quando funziona da catodo. Io potevo però con HCl bollente asportare lo strato di ossido formatosi, e riottenere la superficie lucente ed attiva del Te metallico. Nei casi quindi in cui si aveva formazione di ossido, per poter stabilire la perdita di peso dell'anodo corrispondentemente alla quantità di Ag deposta, pesavo una I volta l'anodo appena terminata l'elettrolisi, ed una II dopo trattamento con HCl , ritenendo quest'ultimo come il vero valore della perdita di peso. Quantunque questo metodo di determinazione possa sembrare poco esatto, la coincidenza fra i valori trovati e quelli calcolati è troppo evidente perchè possa essere casuale.

(¹) Hittorf, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, XXV, 729.

(²) Marino, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 39-152.

(³) Una Nota preliminare su questa parte fu già da me pubblicata nei Rendiconti della Società chimica di Roma, nella seduta del 24 luglio u. s.

(⁴) Loc. cit.

Elettrolita	Durata in ore	Media Ag depositato	Variazione di peso dall'anodo I pes.	Variazione di peso dell'anodo dopo trattamento con HCl II pes. (°)	Calcolato (Te = 127.6)	
					Te 1/4	Te 1/6
H ₂ SO ₄ $\frac{N}{40}$	6	0.3485	+ 0.011	— 0.1100	— 0.1032	—
HCl N	5 $\frac{3}{4}$	1.0110	— 0.2014	—	—	0.1993
KCl 10 %	23	0.6011	— 0.0519	— 0.1231	—	0.1184
K ₂ SO ₄ 10 %	6 $\frac{1}{2}$	0.4495	+ 0.006	— 0.1382	— 0.1327	—
KNO ₃ 10 %	6 $\frac{1}{2}$	0.8396	— 0.0106	— 0.1609	—	0.1654
NaOH 6 %	5	1.3630	— 0.4075	—	— 0.4828	—
HCl (10 cc.) + pirofosf. di Na 10 %	22	0.2616	— 0.0500	—	—	— 0.1515
H ₂ SO ₄ (10 cc.) + pirof. di Na 10 %	22	0.1026	— 0.0247	— 0.0305	— 0.0303	—
NaOH (6 %) + pirof. di Na 10 %	6 $\frac{1}{4}$	0.5248	— 0.1405	— 0.1463	— 0.1550	—
KCN 5 %	3 $\frac{1}{2}$	0.4915	— 0.1213	— 0.1405	— 0.1452	—
HF 10 %	7	1.4835	— 0.4328	—	— 0.4292	—
HF + pirof. di Na 10 % a 60°	5	0.8763	— 0.2548	—	— 0.2591	—
H ₂ SO ₄ + pirof. di Na 10 % a 60°	4 $\frac{1}{2}$	0.6986	— 0.0047	— 0.1987	— 0.1972	—

(°) In questa colonna la linea in bianco sta ad indicare che in quel caso l'anodo, in seguito a trattamento con HCl, non ha subito perdita alcuna.

Da questa tabella si deduce che per azione della corrente elettrica, il Te non passa mai in soluzione come ione bivalente, ma quasi sempre come ione tetravalente, e qualche volta anche come ione esavalente, ciò che dai rapporti voltametrici si è potuto stabilire in soluzione di HCl-KCl e KNO₃. La forma più stabile di combinazione che dà quindi il Te è = TeX₄.

La deposizione del Te al catodo in condizioni tali da rendere possibile una determinazione presenta delle difficoltà. Prima il Pellini ⁽¹⁾ arrivò a deporre circa 17 centg., operando a caldo in presenza di HCl e bitartrato NH₄. Successivamente io studiai di poter ottenere un deposito più abbondante ed in condizioni più favorevoli, ciò che ho potuto ottenere in presenza di H₂SO₄ e pirofosfato di Na ⁽²⁾. In seguito a questa mia Nota il Pellini ⁽³⁾ si affrettava a pubblicare nel settembre scorso la seconda Nota, alla quale io accennai in principio di questo lavoro (V. nota, pag. 23). In essa il Pellini introduce delle opportune modificazioni al suo metodo primitivo, impiegando esso pure

(1) Gazz. chim. ital., XXXV, P. I, fasc. II, pag. 128.

(2) Gallo, Rendiconti della R. Accademia Lincei, vol. XIII, 1° sem., 1904, fasc. 12.

(3) Loc. cit.

l' H_2SO_4 , e conservando il bitartrato NH_4 . Adotta poi la disposizione di Gook e Medway ⁽¹⁾ del catodo rotante costituito da un bicchiere cilindrico di Pt, o superficie opaca, mosso da un motorino ad aria calda, ed elettrolizza alla temperatura di 60° . Riporta quindi tre determinazioni, in una delle quali arriva a deporre in tempo relativamente breve fino a gr. 1,12 di Te.

Ancora prima di questa nota io avevo osservato che anche il metodo da me proposto, in causa della presenza di H_2SO_4 , non si poteva applicare impiegando un anodo di Te, perchè abbiamo veduto infatti nella determinazione della forma di combinazione, che con l' H_2SO_4 solo, o in presenza di pirofosfato di Na, l'anodo di Te si ricopre ben presto di uno strato inattivo che interrompe in breve tempo la corrente. Dall'esame della tabella a pag. 8, si deduce che ciò non avviene in presenza di HCl , NaOH ed HF ; ma mentre coll'impiego dei primi due, non si può ottenere un deposito di Te aderente al catodo, coll'impiego del HF il deposito è invece di un'aderenza e di una compattezza tale da non lasciare nulla a desiderare, e la quantità che si può deporre, molto maggiore.

L'operazione, a differenza dei metodi proposti finora, si fa semplicemente alla temperatura ordinaria, essendo evitata in questo modo la sorveglianza continua che si rende necessaria nei metodi suddetti, per mantenere la temperatura costante a 60° e per sostituire l'acqua che evapora. Così l'operazione può continuare anche di notte.

Io operavo così: una quantità pesata di TeO_2 pura, veniva disciolta in poco HF nella capsula di Classen a superficie opaca; si diluiva con H_2O distillata e si elettrolizzava alla temperatura ordinaria con una densità di corrente $\text{ND}_{100} = 0,06 - 0,05 \text{ A}$.

Quando, mediante la nota reazione con SnCl_2 , si può escludere la presenza del Te, nella soluzione, si interrompe la corrente, si lava il precipitato con acqua bollita e raffreddata in corrente di CO_2 , quindi con alcool si essicca a 100 , si conserva per due ore circa nel vuoto, e quindi si pesa.

Numero	TeO_2 pesata gr.	$\text{Te} = 127.6$		Differenza gr.	Densità normale di corrente per 100 cmq.	Deviate in ore	Aspetto del deposito
		Calcolato gr.	Trovato gr.				
1	0.4624	0.3697	0.3694	— 0.0003	0.06-0.05	9	Grigio-nero opaco
2	0.7429	0.5940	0.5938	— 0.0002	"	15	" "
3	0.7995	0.6393	0.6390	— 0.0003	"	16	" "
4	0.9610	0.7671	0.7664	— 0.0007	"	$19 \frac{1}{4}$	" "
5	1.0043	0.8019	0.8025	— 0.0004	"	$20 \frac{1}{2}$	" "
6	1.9891	1.5903	1.5890	— 0.0013	"	40	" "

(1) Gook e Medway, Zeitscr. f. anorg. chem. 35-414.

Ma nessuno dei tre metodi proposti può adattarsi alla determinazione dell'equivalente elettrochimico, in quanto che la presenza dei singoli elettroliti necessari per ottenere il Te ben aderente implicano una causa di errore nella suddetta determinazione. Fra essi è preferibile certo il metodo all' HF perchè il più semplice e poi perchè il Te che funzioni come anodo in soluzione di HF , non si ossida affatto, ma conserva la sua superficie brillante e metallica fino a soluzione completa.

In seguito a numerose prove eseguite, io ho preferito di procedere nel seguente modo alla preparazione dell'elettrolita. Una certa quantità di TeO_2 pura veniva disciolta entro capsula di Pt, in HF , e la soluzione veniva quindi evaporata ripetutamente a secco a bagnomaria, riprendendo ogni volta con acqua, allo scopo di eliminare l'eccesso di HF . Infine si riprendeva con un certo volume di acqua, ed il liquido lattiginoso che si ottiene per l'ossifluoruro che così si forma, si tratta agitando e riscaldando a goccia a goccia con HF fino a soluzione completa. La soluzione così ottenuta si sottoponeva una prima volta all'elettrolisi con anodo di Te, ottenendosi così un deposito di Te troppo basso, relativamente all'Ag, e ciò per la presenza dell' HF .

La soluzione che era stata sottoposta per una volta all'elettrolisi, veniva impiegata per 4 volte nel voltmetro a Te, per la determinazione dell'equivalente elettrochimico. È importante notare come per l'elettrolisi così del TeF_4 anche escludendo la presenza dell' HF , il deposito di Te fosse aderente, compatto, lucente, molto simile a quello ottenuto per distillazione nel vuoto. Istituii in questo modo 3 serie di determinazioni sottoponendo, come si disse per ciascuna serie lo stesso elettrolita a 4 determinazioni successive. L'anodo di Te veniva preparato fondendo nel vuoto entro navicella di porcellana del Te in polvere, e il bastoncino così ottenuto veniva legato solidamente ad un grosso filo di Pt. Come catodo venne sempre impiegata la capsula di Classen a superficie matta; il lavaggio del precipitato venne fatto nel modo solito, e le pesate vennero ridotte al vuoto. Ogni determinazione, richiedeva due giorni; l'uno per il deposito del metallo, l'altro per lavaggi, essiccazione, conservazione nel vuoto e pesate. Tutti gli apparecchi erano diligentemente isolati dal tavolo del lavoro e i due voltmetri ad Ag e quello a Te erano riuniti in serie mediante fili aerei dal serrafile di partenza a quello di arrivo della corrente dal quadro distributore. Nella I serie vennero disciolti 4 gr. di TeO_2 , nella II 8, nella III 6. Naturalmente il tenore in TeF_4 rimaneva entro certi limiti costante nelle soluzioni in seguito a ciascuna elettrolisi in quanto che l'anodo forniva quasi esattamente la stessa quantità di Te che veniva corrispondentemente deposta al catodo.

Serie	Numero	Durata in ore	Ag nel I voltam.	Ag nel II voltam.	Te deposto	Media dell'Ag corretto nel vuoto e per l'acqua madre	Te corretto nel vuoto	Equivalente del Te rispetto all'Ag = 107.93	Peso atomico del Te	Media
I Serie . .	1	8 1/2	0.7414	0.74115	0.2184	0.74117	0.218412	31.896	127.22	127.38
	2	8 3/4	1.03825	1.03820	0.3045	1.03801	0.304514	31.663	126.65	
	3	8	0.91725	0.91720	0.27255	0.91704	0.27256	32.077	128.30	
	4	9	1.0412	1.0417	0.3071	1.041101	0.307117	31.839	127.35	
II Serie	1	9 1/4	1.09095	1.0908	0.32195	1.09064	0.321952	31.857	127.42	127.64
	2	10	1.1630	1.1635	0.3458	1.16302	0.34582	32.04	128.16	
	3	9 1/4	0.96915	0.96885	0.28645	0.968903	0.28646	31.91	127.64	
	4	14	1.51925	1.5188	0.44765	1.518712	0.44767	31.82	127.28	
III Serie	1	9 1/2	0.90655	0.90695	0.26835	0.906561	0.26836	31.94	127.76	127.84
	2	9 3/4	0.9958	0.99565	0.29585	0.990511	0.29586	32.07	128.28	
	3	8 1/2	0.8661	0.8662	0.25655	0.86596	0.25656	31.97	127.90	
	4	9 1/4	1.1132	1.1129	0.3283	1.11282	0.328318	31.86	127.44	
Media = 127.61										

Dall'esame della tabella si deduce subito che i valori ottenuti concordano fra di loro più che non i valori che si possono ottenere coi comuni metodi analitici. Io credo quindi che, allorquando nella determinazione dell'equivalente elettrochimico ci possiamo mettere in condizioni tali da escludere con certezza qualunque causa di errore, ciò che può richiedere, come in questo caso, un lungo e laborioso periodo di preparazione, io credo che il metodo della determinazione del peso atomico, fondato sulla legge di Faraday, possa venire utilmente applicato.

Il valore da me ottenuto per il peso atomico del Te concorda ancora una volta in modo sorprendente colle ultime e più attendibili determinazioni che fissano il suo peso = 127,6. Per cui un'altra prova è venuta a confermare la sua esattezza, ed ad avvalorare d'altra parte la grave obbiezione che con tale elemento viene fatta alla classificazione del Mendeleiew. Ora io non voglio entrare in merito alla questione, mi accontento di avere con queste esperienze portato un debole contributo alla attendibilità che merita il numero 127,6 come vero peso atomico del Te, e ad esprimere col professore Piccini la speranza che metodi diversi e fra loro indipendenti finiscano per darci una tabella dei pesi atomici, tale che i diversi valori abbiano tutti presso a poco lo stesso grado elevato di probabilità.

Chimica. — *Sulla trasformazione del pirrolo in indoli. Sintesi del Bz.1.4-dimetilindolo.* Nota di G. PLANCHER ed A. CARAVAGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

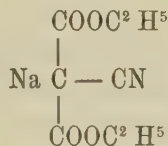
Chimica. — *Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati.* Nota di C. ULPIANI e G. A. RODANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Attualmente non si hanno esempi di accoppiamento elettrolitico degli anioni nel gruppo dei ciano-derivati.

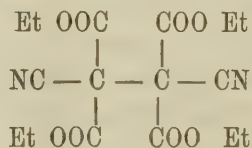
Invero Weems aveva fatta l'elettrolisi del sale sodico dell'etere cianacetico, ma riottenne l'etere cianacetico inalterato, accanto a un po' d'acido cianacetico, « senza avere alcun accenno alla formazione di etere dicianosuccinico »⁽¹⁾.

Noi abbiamo ripetuta l'esperienza di Weems, variandone in molti modi le condizioni, senza ottenere alcun risultato positivo.

Invece, partendo dal sale sodico dell'etere cianomalonico



potemmo giungere con ottimo rendimento al prodotto appaiato dovuto all'unione elettrolitica degli anioni e rispondente alla formula:



Sottoposto infatti all'elettrolisi il sale sodico dell'etere cianomalonico in soluzione acquosa, si otteneva, alla fine dell'operazione, un prodotto ben cristallizzato, che fu riconosciuto come l'unione elettrolitica degli anioni, per le seguenti ragioni:

(1) American chemical Journal, vol. 16, pag. 569.

1° L'analisi dà una percentuale di carbonio, idrogeno, azoto e di CN, quest'ultimo determinato sotto forma di cianuro d'argento e d'argento metallico, corrispondente alla formula data.

2° L'etere cianomalonico è liquido: il prodotto ottenuto dopo l'azione della corrente elettrica è solido, benissimo cristallizzato in rombi, che, se la cristallizzazione non viene disturbata, raggiungono la dimensione di un mezzo centimetro di lato.

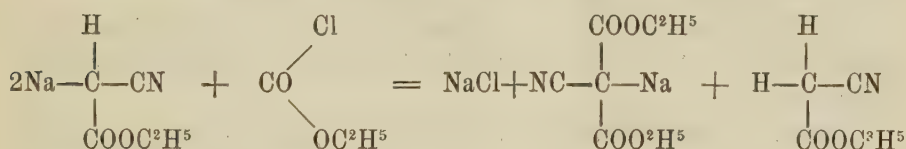
3° L'etere cianomalonico acidificato dà con una goccia di percloruro di ferro una intensissima colorazione rossa: il prodotto da noi ottenuto — nelle medesime condizioni — non dà alcuna colorazione col cloruro ferrico.

4° L'etere cianomalonico è solubile negli alcali: il nostro prodotto è insolubile.

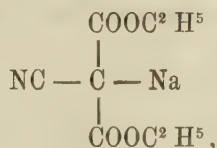
5° Il peso molecolare del prodotto elettrosintetico (determinazioni crioscopiche in benzolo) è doppio di quello dell'etere cianomalonico.

Sperimentalmente si procedette così:

Il sale sodico dell'etere cianomalonico fu preparato secondo il metodo indicato da Haller⁽¹⁾, sciogliendo etere cianacetico in alcool assoluto, aggiungendo a questa soluzione alcoolato sodico ed etere clorocarbonico. Le proporzioni stechiometriche sono calcolate secondo la seguente reazione:



Unica modificazione apportata al metodo di Haller è stata la seguente: distillato l'alcool del miscuglio e ripreso il residuo con acqua; Haller suggerisce di lasciar la soluzione a sè sotto ad una campana ad essiccazione fino ad ottenere da essa la cristallizzazione del derivato sodico



ma l'attendere che questo precipitato aghiforme si presenti è cosa estremamente lunga; noi attendemmo più di 15 giorni senza ottenere il minimo accenno di cristallizzazione. Si ricorse perciò all'evaporazione diretta: si formò

⁽¹⁾ Annales de chimie et de physique, 6^a série, vol. 16, pag. 426.

tosto un olio rosso, denso, che quindi si rapprese riducendosi ad una massa cristallina e trasmise la cristallizzazione a tutta la massa liquida. Osservazioni microscopiche ed una determinazione d'azoto ci confermarono la purezza del sale sodico ottenuto.

Questo sale fu sciolto in acqua e quindi sottoposto alla corrente elettrica.

La cellula elettrolitica era formata di un semplice Becker in cui erano immerse due lamine di platino. Al chiudersi del circuito si osservava che, mentre avveniva un forte svolgimento di idrogeno, al polo positivo non si sviluppavano che minime tracce di ossigeno, fenomeno questo che sempre accompagna i processi elettrosintetici e che quindi subito ci dava a divedere come un processo elettrosintetico realmente avvenisse.

Infatti dopo breve tempo apparirono alla superficie del liquido elettrolita delle goccioline d'olio giallastro che aumentavano mano a mano e quindi si condensavano, si raggrumavano e finivano per diventare una massa cristallina. Anche all'elettrodo positivo si conglomeravano parecchie di queste goccioline densissime, solide quasi, mentre altre erano sparse per l'elettrolita, altre infine erano cadute in fondo alla cellula elettrolitica.

Tolto meccanicamente questo prodotto, lo si distese su una mattonella porosa abbandonandolo per qualche tempo a sè.

Si otteneva alla fine un prodotto cristallino, bianchissimo, insolubile in acqua, solubilissimo in alcool, etere, cloroformio e benzolo.

Qui giova osservare come il rendimento di tal prodotto vari con l'intensità della corrente che agisce durante l'elettrolisi e la concentrazione dell'elettrolita.

Quando la concentrazione dell'elettrolita è piuttosto forte, il prodotto elettrolitico si presenta oleoso e stenta a cristallizzare, anche disteso su mattonella, ove, evidentemente, parte del prodotto va perduta. Diminuendo la concentrazione si va mano a mano ottenendo un prodotto che si mostra più facile alla cristallizzazione, e si può giungere al punto da ottenerlo cristallino e bianco, quindi di un grado di purezza già rimarchevole, nella stessa cellula elettrolitica.

Le condizioni migliori che abbiamo potuto accertare per la nostra elettrolisi sono le seguenti:

Intensità di corrente	Concentrazione
0,2 — 0,25 ampères	1 ‰.

In tali condizioni il rendimento è del 21 ‰.

Come mezzo di soluzione per la purificazione del prodotto scegliemmo l'alcool al 60 ‰. Dopo due cristallizzazioni ottenemmo un prodotto benissimo cristallizzato, dal punto di fusione costante a 56°-57°.

Tale composto fu sottoposto all'analisi:

- I. gr. 0,2635 dettero cc. 16,2 di N alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di 757 mm.
 II. gr. 0,2504 dettero cc. 15,7 di N alla temperatura di 20°,5 ed alla pressione di 762,6 mm.
 III. gr. 0,2479 dettero gr. 0,4423 di CO₂ e gr. 0,123 di H₂O.

Calcolato per		Trovato		
		I.	II.	III.
H ⁵ C ² OOC	COOC ² H ⁵	C : 48,60 %		
NC — C — C — CN	+ 1½ H ₂ O	H: 5,82 %		
H ⁵ C ² OOC	COOC ² H ⁵	N: 7,08 %		
		6,99	7,17	—

Però siccome l'acqua di cristallizzazione non può determinarsi, poichè a 100° la sostanza non resiste, si decompone e non raggiunge mai un peso costante, così poteva rimanere il dubbio che non si trattasse più di un ciano-composto, ma eventualmente di un'amide, cioè che il gruppo CN si fosse trasformato in un gruppo CONH², sicchè la sostanza fu sottoposta ad un'analisi di acido cianidrico.

Seguendo il metodo di Feldhaus (¹), quantità pesata della sostanza fu trattata con nitrato d'argento ammoniacale. La sostanza presentava difficoltà grande a sciogliersi, nè si giungeva a discioglierla se non con un prolungato riscaldamento a bagno maria e con un fortissimo eccesso di ammoniaca, segno questo che il gruppo « ciano » presentava resistenza a staccarsi dal nucleo totale della molecola.

Poscia, a freddo, il cianuro d'argento fu precipitato mediante acidificazione con acido nitrico. Quindi su filtro seccato a 100° fu determinato il cianuro d'argento, che, calcinato, fu poi controllato allo stato d'argento metallico.
 I. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,2288 di Ag. CN.
 II. gr. 0,3482 di sostanza dettero gr. 0,1839 di Ag.

Calcolato per		Trovato	
		I.	II.
H ⁵ C ² OOC	COOC ² ⁵	Ag. CN: 67,84 %	
NC — C — C — CN	+ 1½ H ₂ O	65,47 %	
H ⁵ C ² OOC	COOC ² ⁵	Ag. 54,68 %	
		52,81 %	

Del nostro prodotto abbiamo inoltre fatto due determinazioni di peso molecolare (determinazioni crioscopiche in benzolo):

(¹) Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*, première partie, pag. 415.

Punto di congelazione del benzolo: $+5^{\circ},72$.

I. gr. 0,3108 di sostanza, disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, portano il punto di congelazione di questo a $+5,40^{\circ}$.

II. gr. 0,4038 di sostanza disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, ne portano il punto di congelazione a $+5,32^{\circ}$.

Peso molecolare calcolato per		Trovato		
		I.	II.	
$ \begin{array}{c} \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \quad \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ \quad \quad \\ \text{NC} - \text{C} - \text{C} - \text{CN} \\ \quad \quad \\ \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \quad \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array} $	$+ 1 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	395	364	377

Il nostro prodotto fu anche sottoposto alla distillazione; ma questa non potè effettuarsi nè a pressione ordinaria, nè nel vuoto, poichè esso si decomponeva con violenza.

Chimica. — *Su di un ossifluoruro di Uranio* ⁽¹⁾. Nota di F. GIOLITTI e G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Quando si trattano con acido fluoridrico le soluzioni di sali uranosi (Ux'_4), o quando si riducono le soluzioni di sali di uranile ($\text{UO}_2 \text{x}'_2$) in presenza di acido fluoridrico, si ottiene un precipitato di un bel color verde, a struttura polverosa e quasi completamente insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti. Questo composto che, (come uno di noi ha mostrato) ⁽²⁾, si presta assai bene alla determinazione quantitativa dell'uranio, deve evidentemente essere, per il suo modo stesso di formarsi, della forma Ux'_4 . In fatti UFl_4 fu appunto la formola che pel primo Bolton ⁽³⁾ assegnò a questo composto: bisogna però notare che tale formola fu dedotta dal Bolton in base a risultati analitici molto discordanti (fino ad aversi differenze del 5-6 per 100 nella determinazione dell'uranio e del 3-4 per 100 in quella del fluoro), discordanza perfettamente spiegabile quando si tenga conto della difficoltà che presenta la purificazione del fluoruro uranoso preparato facendo agire l'acido fluoridrico sull'ossido salino di uranio U_3O_8 .

Il Bolton osserva che, trattando l'ossido salino di uranio U_3O_8 ($\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$) con soluzione di acido fluoridrico, si ottiene una soluzione gialla contenente un ossifluoruro dell'uranio esavalente, e una polvere verde che egli riconosce per un fluoruro dell'uranio tetravalente e a cui, come dicemmo, dà la formola

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, giugno 1904.

⁽²⁾ Gazz. Chim. It., t. XXXIV, II, pag. 166.

⁽³⁾ Jahresberichte 1866, pag. 209; Zeitschr. f. chem. [2] 353.

UFl₄. La reazione si spiega allora in modo assai semplice:



Il Bolton ottenne anche un fluoruro di uranio verde, simile al precedente, trattando con acido fluoridrico una soluzione di cloruro uranoso UCl₄. A questo fluoruro egli dà la formola UFl₄.H₂O, dedotta però soltanto dalla determinazione dell'uranio.

Più tardi il Ditte ⁽¹⁾ ristudiò questi fluoruri, ai quali assegnò (senza però indicare nei diversi lavori nè i metodi d'analisi seguiti, nè i risultati analitici ottenuti) formole totalmente diverse, e (crediamo lo si possa affermare) assai poco verosimili. Egli infatti pel fluoruro verde, insolubile, propone la formola UO₂Fl₂, mentre al sale giallo che rimane disciolto, dà la formola UFl₆.8HFl. Mettendo poi in relazione il passaggio di un atomo di uranio dell'ossido salino (UO₂ + 2UO₃) dalla formola tetravalente alla esavalente, con lo sviluppo di idrogeno, che egli avrebbe constatato con certezza nella reazione fra acido fluoridrico e ossido uranoso-uranico, propone per la reazione stessa la equazione:



Nel 1883 lo Smithells ⁽²⁾ ripetendo le esperienze di Bolton e Ditte e le analisi dei prodotti ottenuti, ritornò alle formole del Bolton. Però anche le analisi dello Smithells non sono concordanti: basti ricordare che, le due determinazioni di fluoro, sulle quali egli si basa per confermare la formola di Bolton UFl₄ pel sale verde, danno rispettivamente le percentuali di fluoro 24,94 e 26,53, mentre il numero calcolato sarebbe, per UFl₄, 24,05.

Tale discordanza può dipendere sia dalla impurezza del sale analizzato, sia dall'imperfezione del metodo analitico usato (riscaldamento con carbonato sodico e precipitazione con cloruro di calcio del liquido di lisciviazione). Come si vede, sulla composizione di questi corpi non esistevano sin qui dati sicuri; ed è appunto per ciò che (dato soprattutto l'interesse che il fluoruro uranoso può presentare nell'analisi dei composti dell'uranio) cercammo di portarvi un po' di luce, usando metodi di analisi migliori e cercando di preparare i sali studiati con metodi che ne permettessero la purificazione più completa.

Quanto al metodo di analisi per la determinazione dell'uranio, notiamo che, nel nostro caso, non avendo altre sostanze fisse, bastava calcinare fortemente la sostanza fino a peso costante in crogiuolo aperto per pesare il residuo come U₃O₈, oppure far la calcinazione in corrente di idrogeno per ottenere l'ossido uranoso UO₂. I risultati ottenuti coi due metodi si coincidono sempre assai bene fra loro, cosicchè il secondo metodo fu sempre usato come controllo.

(1) Comptes Rendus, 91, pagg. 115 e 166.

(2) Journ. Chem. Soc., XLIII, pag. 125.

La determinazione del fluoro fu fatta col metodo di Pennfield (¹), trattando cioè la sostanza secca con silice e acido solforico concentrato, raccogliendo il fluoruro di silicio nella soluzione di cloruro di potassio in una miscela a parti uguali di alcool ed acqua e titolando con soluzione N/10 di idrato sodico l'acido cloridrico che si libera. Il metodo, provato con fluoruri di composizione nota, diede buoni risultati.

Preparammo prima di tutto il fluoruro uranoso seguendo esattamente il metodo indicato successivamente da Bolton, Ditte e Smithells. L'ossido salino U_3O_8 , preparato calcinando fortemente in contatto dell'aria, fino a peso costante, l'acetato di uranile, o il carbonato doppio di uranile e di ammonio (sali che meglio di tutti si prestano a essere perfettamente purificati per cristallizzazione), fu trattato in porzioni di 5-10 grammi con un eccesso di soluzione di acido fluoridrico al 30 %. La reazione avvenne con sensibile riscaldamento, senza però che si potesse notare il più piccolo sviluppo di gas; e, dopo circa due ore, l'ossido era totalmente trasformato in una polvere verde insolubile, tanto fine da passare attraverso i filtri a fibra più compatta, mentre in soluzione era passata una sostanza gialla.

La polvere verde era evidentemente formata di due parti differenti, almeno per le loro proprietà fisiche: infatti, agitando il liquido in cui si era formata, e lasciandolo a sé qualche minuto, se ne raccolse rapidamente sul fondo della capsula una parte di colore verde-giallo, assai pesante, mentre l'altra parte, più fina, di colore verde-azzurro, rimase sospesa nel liquido per molte ore: decantando questa sospensione e ripetendo l'operazione più volte, si riuscì a separare le due parti, che, lavate lungamente per decantazione (fino a che le acque di lavaggio evaporate su lamina di platino non dessero più residuo fisso), furono asciugate fra carta, seccate a 100° e analizzate separatamente.

Per la parte leggera si ottennero i seguenti risultati:

- I) Per gr. 0,2763 di sostanza, tratta col metodo di Pennfield, si impiegarono cm^3 6,23 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0355 di fluoro.
- II) Per gr. 0,3270 di sostanza, trattata come sopra, si impiegarono cm^3 7,15 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0407 di fluoro.
- III) (da un'altra preparazione). Per gr. 0,3585 di sostanza, trattata come prima, si impiegarono cm^3 7,15 di soluzione N/10 di idrato sodico, pari a gr. 0,0407 di fluoro.
- IV) Gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,2449 di UO_2 , pari a gr. 0,2159 di uranio.
- V) Gr. 0,2605 di sostanza diedero gr. 0,2130 di UO_2 , pari a gr. 0,1878 di uranio.

(¹) Am. Chem. Journ., 1879, (27).

VI) Gr. 0,3070 di sostanza diedero gr. 0,2499 di UO_2 , pari a gr. 0,2203 di uranio.

Riassumendo:

Calcolato per $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ %		Trovato		
		I	II	III
Fl	11,57	12,81	12,14	11,36
		IV	V	VI
U	72,60	72,61	72,09	71,75

Queste analisi, sebbene un po' discordanti fra di loro, non possono lasciar dubbio sulla composizione del fluoruro verde, il quale è perciò un ossifluoruro uranoso. A confermare che in questo sale l'uranio entri come tetravalente e non come esavalente, come vorrebbe il Ditte, vale la titolazione come permanganato potassico della sua soluzione solforica. Una quantità pesata del fluoruro verde, asciugato solo fra carta e contenente il 70,90 % di uranio, fu sciolta a caldo in acido solforico diluito e alla soluzione verde ottenuta fu aggiunta, dopo raffreddamento, tanta soluzione titolata di permanganato potassico, da ottenere una leggiera colorazione rosea permanente, il cui apparire è facilmente distinguibile dal color giallo-chiaro che la soluzione assume quando la maggior parte del sale uranoso si è trasformata in sale di uranile. I risultati sono i seguenti:

I) Per gr. 0,5425 di sostanza, corrispondenti a gr. 0,3846 di uranio, si impiegarono cm^3 77,2 di soluzione di permanganato potassico, della quale ogni cm^3 conteneva gr. 0,000333 di ossigeno attivo: cioè in tutto furono ceduti gr. 0,0257 di ossigeno.

II) Per gr. 0,2984 di sostanza, corrispondenti a gr. 0,2115 di uranio, si impiegarono cm^3 42,4 della stessa soluzione di permanganato potassico, cioè furono ceduti gr. 0,0141 di ossigeno.

Quantità di ossigeno necessaria per trasformare il sale $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in fluoruro di uranile:

Calcolata	Trovata
I) gr. 0,0258	gr. 0,0257
II) " 0,0142	" 0,0141

Resta perciò stabilito con certezza, che la parte insolubile più leggera del prodotto della reazione fra l'ossido salino di uranio e l'acido fluoridrico è costituita da un ossifluoruro uranoso.

È notevole il fatto che da questa sostanza non ci è mai riuscito di ottenere per calcinazione, comunque variassimo le condizioni di esperienza, i cristalli bianchi che lo Smithells indica come β . fluoruro di uranile; cristalli che invece (come diremo in seguito), ottenemmo da fluoruri di costituzione analoga a questo. L'ossifluoruro uranoso ottenuto nel modo indicato, si tra-

sforma sempre, per moderata calcinazione, in una polvere rossa, che non avemmo il tempo ⁽¹⁾ di analizzare, ma che per i suoi caratteri e per il rapporto del suo peso a quello dell'ossifluoruro dal quale si forma, crediamo poter affermare sia triossido di uranio UO_3 . Infatti:

I) Gr. 0,2974 diedero gr. 0,2604 della polvere rossa.

II) Gr. 0,3328 diedero gr. 0,2908 della polvere rossa.

Peso di ossido UO_3 corrispondente a $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Calcolato %	Trovato %	
	I	II
87,21	87,56	87,38

La polvere verde pesante (che non si può certo separare completamente dall'altra più leggera) diede all'analisi i seguenti risultati:

I) Per gr. 0,2828 di sostanza, trattata secondo il metodo di Pennfield, si impiegarono cm^3 6,93 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0395 di fluoro.

II) Gr. 0,3925 di sostanza diedero gr. 0,3080 di ossido salino di uranio, pari a gr. 0,2715 di uranio.

Cioè:

I) Fluoro	13,97 %
II) Uranio	69,17 %

Ciò mostra che, nella reazione fra l'ossido U_3O_8 e l'acido fluoridrico, si forma anche qualche composto che contiene più fluoro dell'ossifluoruro: forse anche il composto UFl_4 di Smithells: non potemmo però mai isolare un corpo di tale composizione. Analizzammo anche il residuo giallo che si ottiene evaporando la soluzione gialla formatasi nella reazione fra U_3O_8 e HFl . Esso corrisponderebbe alla formola $\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Infatti:

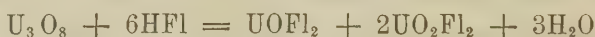
I) Gr. 0,3740 di sostanza diedero gr. 0,2960 di UO_2 , pari a gr. 0,2610 di uranio.

II) Per gr. 0,6157 di sostanza si impiegarono cm^3 11,7 di soluzione N/10 di idrato sodico, pari a gr. 0,0657 di fluoro.

Cioè:

Calcolato % per $\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Trovato
U	69,24	I) 69,78
Fl	11,03	II) 10,26

Resta così nettamente stabilita la natura di questi composti e l'andamento della reazione fra l'ossido salino di uranio e l'acido fluoridrico:



⁽¹⁾ Dovendo le presenti ricerche servire per tesi di laurea di uno di noi.

Mentre le formole dello Smithells rendono ragione in modo più esatto della reazione, perchè attribuiscono al fluoruro verde la composizione di un sale uranoso, come è richiesto necessariamente dal fatto del suo formarsi per riduzione dei sali di uranile (Bolton), tuttavia si avvicinano molto più al vero le analisi del Ditte: per persuadersene basta confrontare le composizioni centesimali prima riferite, per l'ossifluoruro $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e pel fluoruro di uranile UO_2Fl_2 .

Chimica. — *Preparazione elettrolitica del nitrato cerico-ammonico* ⁽¹⁾. Nota di G. PLANCHER e G. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra i composti più notevoli del cerio è certo da annoverarsi il nitrato cerico-ammonico $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Esso serve a separare il cerio dal lantanio, dal neodimio, dal praseodimio e dal samario ed ha assunto grande importanza ⁽²⁾ soprattutto per la preparazione dei sali di cerio puri, richiesti dall'industria delle reticelle Auer per l'illuminazione.

La sua preparazione presenta diverse difficoltà quando lo si voglia ottenere mescolando i due sali: nitrato cerico e nitrato ammonico. Bisogna anzitutto preparare il nitrato cerico partendo dall'idrato corrispondente, giacchè l'ossido cerico puro è insolubile in acido nitrico. L'idrato cerico si ottiene o da un sale cerico, o dall'idrato ceroso a mezzo di un ossidante, per esempio l'acqua ossigenata, nel qual caso il perossido idrato dapprima formatosi deve essere ricondotto ad idrato cerico scaldandolo a 130°. Questi procedimenti presentano l'inconveniente che l'idrato cerico si filtra difficilmente, e perciò difficilmente e solo dopo ripetuti lavaggi si può liberare dai sali solubili che lo accompagnano.

La soluzione poi dell'idrato cerico in acido nitrico avviene con parziale riduzione e riduzione si ha pure nella concentrazione della soluzione. Tutto ciò diminuisce il rendimento in nitrato cerico-ammonico.

Il quesito di preparare il nitrato cerico-ammonico per ossidazione diretta del nitrato ceroso-ammonico che si ottiene assai facilmente, fu posto la prima volta da Schottländer ⁽³⁾. I mezzi ossidanti da lui consigliati, l'acqua ossigenata, ed il biossido di piombo, non sono convenienti allo scopo. L'acqua

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola Superiore di agraria della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Auer v. Welsbach, *Monatsh. f. Ch.*, 5-508.

⁽³⁾ *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 25, 379.

ossigenata non agisce sui sali cerosi a reazione acida; dalle soluzioni neutre precipita solo parte del cerio allo stato di perossido, e d'altra parte in ambiente acido ridurrebbe i sali cerici a sali cerosi.

L'impiego del biossido di piombo, che realmente trasforma con buoni rendimenti i sali cerosi in sali cerici, presenta il grave danno di introdurre nella miscela una impurità difficilmente eliminabile.

Noi abbiamo tentato di operare l'ossidazione del nitrato ceroso-ammonico, per mezzo della corrente elettrica, già impiegata con successo per scopi analoghi da A. Piccini⁽¹⁾, da I. L. Howe e O. Neal⁽²⁾.

L'elettrolisi viene eseguita nel modo seguente: come anodo s'impiega una larga lamina di platino, che avvolge un sottile vaso poroso da pile. Nello spazio anodico si pone la soluzione concentrata e fortemente nitrica di nitrato ceroso-ammonico (50 gr. di nitrato ceroso, 25 gr. di nitrato ammonico in 200 cm³. di soluzione), e nell'interno del vaso poroso dell'acido nitrico in cui sta immerso il filo di platino che funge da catodo.

Per l'elettrolisi basta una corrente 0,1-0,2 di ampère per decimetro quadrato di anodo. Appena chiuso il circuito la soluzione si colora in rosso aranciato, poi in rosso-cupo; e quindi si deposita sull'anodo una sostanza rossa cristallina sotto forma di fogli sottili sovrapposti, che, agitando l'anodo, si staccano e vanno al fondo del bicchiere sotto forma di polvere cristallina. Separata questa sostanza dalle acque madri per decantazione, lavata alla pompa aspirante su filtro di amianto con acido nitrico, spremuta e seccata nel vuoto in presenza di acido solforico e di potassa caustica, mostra all'analisi di essere nitrato cerico-ammonico:

Calcolato per		Trovato		
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$		I.	II.	III.
Ce O_2	31,39 %	31,19	31,26	—
NH_3	6,21 "	—	—	6,10

L'ossidazione è quantitativa. Svaporando l'acqua madre si ottengono le ulteriori porzioni di nitrato cerico-ammonico.

Questo metodo, oltrechè offrire il mezzo di trasformare rapidamente un sale ceroso in sale cerico, può servire assai bene per eliminare dai sali di cerio il lantanio, il neodimio ed il praseodimio, giacchè questi ultimi non hanno che una forma di ossidazione, quindi non vengono influenzati dall'ossigeno anodico e restano in soluzione mentre il cerio si separa.

Esperienze ulteriori già intraprese diranno se il metodo è suscettibile di applicazione industriale in concorrenza dei procedimenti di purificazione attualmente in uso.

(¹) Z. f. Anorg. Chem., 20, 12.

(²) Journ. Am. Ch. Soc., 20, 759.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta dell'8 gennaio 1905.

- Delacroix P.* — Joseph Vallot et son œuvre (Extr. de la *Revue illustrée*)
S. I., 1904. 4°.
- Guerrini G.* — Di una ipertrofia secondaria, sperimentale della ipofisi —
Contributo alla patogenesi dell'acromegalia (Scuola di Patol. gen. del
R. Istit. di studî super. di Firenze). Firenze, 1904. 8°.
- Id.* — Sulla funzione della ipofisi (Arch. di Biol. norm. e patol., anno LVIII,
fasc. V). Firenze, 1904. 8°.
- Kalecsintzky A. v.* — Ueber die Akkumulation der Sonnenwärme in verschie-
denen Flüssigkeiten (Sonderabd. aus dem mathem. und naturw. Berichte
aus Ungarn XXI). Leipzig, 1904. 8°.
- Keller F.* — Frammenti concernenti la Geofisica dei pressi di Roma. Con
prefazione e cenni necrologici del dott. G. Folgheraiter. Spoleto, 1904. 4°.
- Lavori dell'Istituto di Anatomia patologica diretta dal prof. Pio Foà, 1904.
Torino, 1904, 8°.
- Lebon E.* — Extrait du plan d'une bibliographie analytique des écrits con-
temporains sur l'histoire de l'Astronomie (Atti del Congr. intern. di
Scienze stor. Roma, 1903, vol. XII, Sez. VIII). Roma, 1904. 8°.
- Meyer M.* — Die Behandlung der Lungenleiden vom Darm aus (Fortschr.
der Medizin. 22. Jahrg. 1904). Berlin, 1904. 8°.
- Id.* — Unhygienisches im Alltagsleben. München, s. a. 8°.
- Moderni P.* — Osservazioni geologiche fatte in provincia di Macerata nel-
l'anno 1900. Roma, 1902. 8°.
- Id.* — Osservazioni geologiche fatte al confine dell'Abruzzo Teramano con
la provincia di Ascoli nell'anno 1896. Roma, 1898. 8°.
- Id.* — Le bocche eruttive dei vulcani Sabatini. Roma, 1896. 8°.
- Id.* — Il nuovo lago e gli avvallamenti di suolo nei dintorni di Leprignano
(Roma) (Dal *Boll. del R. Com. geolog.*, anno 1896, n. 1). Roma,
1896. 8°.
- Id.* — Osservazioni geologiche fatte nei dintorni di Cingoli in provincia di
Macerata nel 1901. Roma, 1902. 8°.
- Id.* — Note geologiche preliminari su i dintorni di Leonessa in provincia
di Aquila. Roma, 1901. 8°.
- Id.* — Osservazioni geologiche fatte nell'Umbria e nel Piceno durante gli
anni 1897 e 1898 — Con appendice sul terremoto di Rieti. Roma,
1899. 8°.
- Id.* — Osservazioni geologiche fatte nel 1899 al piede orientale della catena
dei Sibillini. Roma, 1900. 8°.

- Moderni P.* — Osservazioni geologiche fatte nell'Abruzzo Teramano durante l'anno 1894. Roma, 1896. 8°.
- Id.* — Contribuzione allo studio dei vulcani Vulsini (con carta geologica e vedute). Roma, 1904. 8°.
- Palazzo L.* — La Stazione Limnologica di Bolsena (Soc. geog. ital.). Roma, 1904. 8°.
- Id.* — Primi esperimenti di palloni-sonde in Italia (Bull. della Soc. Aeron. Italiana. Anno I, n. 2). Roma, 1904. 8°.
- Id.* — Appunti storico-bibliografici sulla cartografia magnetica italiana (Atti del Congr. intern. di Scienze storiche. Roma, 1903, vol. X, Sez. Storia della Geogr. — Geogr. storica). Roma, 1904. 8°.
- Passerini N.* — Pubblicazioni scientifiche del conte prof. Napoleone Passerini — Indice Bibliografico. Scandicci, 1904. 8°.
- Pflüger E.* — Die Bedeutung der neuesten Arbeiten über den Pankreas-Diabetes (Physiol. Laborat. in Bonn). Bonn, 1904. 8°.
- Sacco F.* — Città di Torino. Le trivellazioni della Venaria Reale — Considerazioni geologiche. Torino, 1901. 4°.
- Id.* — Municipio di Cuneo. Studi per l'acqua potabile. Cuneo, 1901. 8°.
- Id.* — Fossili problematici (Riv. ital. di Paleont. Anno IV, fasc. III). Firenze, 1895. 8°.
- Id.* — Giovanni Michelotti (Dal Boll. della Società Malacol. ital., vol. XX). S. a. e l. 8°.
- Id.* — Sul valore stratigrafico delle grandi Lucine dell'Appennino. Roma, 1904. 8°.
- Id.* — L'Appennino settentrionale. Parte IV. L'Appennino della Romagna — Studio geologico sommario. Roma, 1904. 8°.
- Id.* — Novità malacologiche (Riv. ital. di Paleont. Anno VII, fasc. 4°). Bologna, 1901. 8°.
- Id.* — Sur les couches à orbitoïdes du Piémont (Bull. de la Soc. géol. de France, 4^{me} série. Tome I. 1901). Paris, 1901. 8°.
- Id.* — Observations géologiques relatives à un projet de captage et d'adduction d'eau potable des vallées de Lanzo pour l'alimentation de la ville de Turin (Bull. de la Soc. Belge de Géologie, de Paléont., etc. Tome XV, 1902). Bruxelles, 1901. 8°.
- Id.* — La frana di Mondovì. Torino, 1901. 8°.
- Id.* — Collezione petrografica Cossa. Torino, s. a. 8°.
- Id.* — Gli anfiteatri morenici del Veneto. Torino, 1899. 8°.
- Id.* — I molluschi dei terreni terziari del Piemonte e della Liguria (Boll. dei Musei di Zool. ed Anat. comparata della R. Univ. di Torino, n. 409, vol. XVI). Torino, 1901. 8°.
- Id.* — Essai d'une classification générale des Roches (Extr. du Compte rendu du VIII Congrès géol. intern., 1900). Paris, 1901. 8°.

- Sacco F.* — I Molluschi dei terreni terziari del Piemonte (Boll. dei Musei di Zool. ed Anat. comparata della R. Univ. di Torino, vol. XIII, 1898). Torino, 1898. 8°.
- Id.* — Sull'età di alcuni terreni terziari dell'Appennino (Accad. R. delle Scienze di Torino, 1899-900). Torino, 1899. 8°.
- Id.* — Lenti grafitiche nella zona delle pietre verdi in Val di Lanzo (Acc. R. delle Scienze, Torino). Torino, 1904. 8°.
- Id.* — Sopra un progetto di derivazione d'acqua potabile dalla regione di Cafasse presso Lanzo. Torino, 1902. 8°.
- Id.* — Osservazioni geologiche. Torino, 1899. 8°.
- Id.* — Note sur l'origine des Paléodictyon (Ext. du Bull. de la Soc. Belge de Géol., de Paléont., etc. Tome XIII, 1899). Bruxelles, 1899. 8°.
- Id.* — Il Problema dell'acqua potabile di Mondovì in rapporto colla geologia (Giorn. di Geol. pratica, vol. I, fasc. IV-V). Genova, 1903. 8°.
- Id.* — Programma del Corso di Geologia (Giornale di Geologia pratica, vol. I, fasc. 1). Genova, 1903. 8°.
- Id.* — Osservazioni di geologia applicata sopra la progettata linea ferroviaria di Torino-Cartosio-Savona (Giorn. di Geol. pratica, vol. I, fascicoli IV-V). Genova, 1903. 8°.
- Id.* — La frana di Sant'Antonio in territorio di Cherasco — Considerazioni di geologia applicata. Torino, 1903. 8°.
- Id.* — Sulla istituzione di un corso di perfezionamento per ingegneri delle miniere in Torino (Estr. dal periodico *L'ingegneria civile e le arti ind.*, vol. XXVIII). Torino, 1903. 8°.
- Id.* — Considerazioni geologiche sopra un progetto di bacino artificiale per irrigazione in territorio di Carmagnola. Torino, 1903. 8°.
- Sacco F. e Grugnola G.* — Città di Torino. Relazione sulle condizioni geologiche e costruttive di un serbatoio in prossimità del Piano della Mussa sopra Balme (Valle di Ala, Stura di Lanzo). Torino, 1903. 4°.
- The State of Missouri.* An Autobiography edited for the Missouri Commission to the Louisiana Purchase Exposition by W. Williams. S. l., 1904. 8°.
- Tommasina Th.* — Constatation d'une radioactivité induite sur tous les corps par l'émanation des fils métalliques incandescents (Comptes rendus de l'Ac. des Sciences). Paris, 1904. 4°.
- Id.* — Sur le dosage de la radioactivité temporaire pour son utilisation thérapeutique — Constatation d'une radioactivité propre aux êtres vivants, végétaux et animaux (Id.). Paris, 1904. 4°.
- Tommasina Th. Sarasin E. et Micheli F. J.* — Sur la génèse de la radioactivité temporaire (Id.). Paris, 1904, 4°.
- Weinek L.* — Die Lehre von der Aberration der Gestirne (Abgedruckt aus dem LXXVII Bande der Denksch. der Math.-Naturw. Klasse der K. Akad. der Wissensch.). Wien, 1904. 4°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLE UNIVERSITÀ DI HALLE-WITTERBERG.

- Backhausen K.* — Tangermünde A. E. Ein Beitrag zur Siedelungskunde des Norddeutschen Flachlandes. Halle, 1904. 8°.
- Bastecky O.* — Untersuchungen über den Wert der Roggenkörner verschiedener Grösse für den Mehl-und Backprozess. Halle, 1904. 4°.
- Besser R.* — Colley Cibber's the Double Gallant und seine Quellen. Halle, 1903. 8°.
- Bessey E. A.* — Ueber die Bedingungen der Farbbildung bei *Fusarium*. Halle, 1904. 8°.
- Bielefeld F.* — The Witch of Edmonton, by Rowley, Dekker, Ford etc. Eine Quellenuntersuchung. Halle, 1904. 8°.
- Brucks F.* — Ueber einen Fall von acuter Pseudoleukaemie. Halle, 1904. 8°.
- Burkhardt G.* — Ueber Pankreas- und Fettgewebsnekrose. Halle, 1904. 8°.
- Eckert K.* — Ueber einen mit pseudostenocardischen Anfällen und Mitralstenose kombinierten Fall von periodischem Diabetes insipidus auf hysterischer Grundlage. Halle, 1904. 8°.
- Eichel H.* — Was bleibt in einem permanenten Magneten permanent? Halle, 1904. 8°.
- Freund R.* — Zur Lehre von den Blutgefässen der normalen und kranken Gebärmutter. Jena, 1904. 8°.
- Harnack E.* — Ueber die Vergiftung durch Speisekartoffeln. Halle, 1904. 4°.
- Heller T.* — Prüfungen der Lage des Punctum proximum des Auges zu verschiedenen Tageszeiten, bei verschiedener Beleuchtung und nach Alkoholgenuss. Halle, 1904. 8°.
- Hönigswald R.* — Ueber die Lehre Hume's von der Realität der Aussen- dinge. Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. Halle, 1904. 8°.
- Kahle R.* — Ueber Hausindustrie und Heimarbeit in Deutschland und Oesterreich. Halle, 1903. 8°.
- Kayser H.* — Ueber Hypertrophie und Dilatation des Herzens im Kindesalter. Halle, 1904. 8°.
- Knoche E.* — Beiträge zur Generationsfrage der Borkenkäfer. Halle, 1904. 8°.
- Kober M.* — Ueber unkomplizierte otogene Extraduralabscesse. Halle, 1904. 8°.
- Köhler W.* — Ueber Veronal am Krankenbett. Halle, 1904. 8°.
- Logothetis A.* — Zur Kenntnis der Azo- und Amidoazokörper. Halle, 1904. 8°.
- Malsburg (O. v. d.)* — Untersuchungen über den Einfluss der Fütterung roher, gedämpfter und getrockneter Kartoffeln auf die Milchproduktion bei Kühen. Halle, 1903. 8°.

- Manteufel P.* — Untersuchungen über Metastasenbildung in den iliakalen Lymphdrüsen bei Carcinoma uteri. Leipzig, 1904. 8°.
- Mielecke W.* — Indoxylbildung aus Acylphenylglycin-o-carbonsäuren. Halle, 1904. 8°.
- Moeller M.* — Entsteht auch Hornhautastigmatismus nach Externus- und Internustentomie? Halle, 1940. 8°.
- Müller H.* — Ueber Kontusionen des Bulbus mit pathologisch-anatomischer Untersuchung zweier durch Kontusionen verletzter Bulbi. Halle, 1904. 8°.
- Nesse E.* — Ueber die Aetiologie und Histologie gutartiger Neubildungen des Kehlkopfes. Halle, 1904. 8°.
- Niemeyer K.* — Statistische Uebersicht über die in der Hallenser Universitäts-Augen-Klinik beobachteten Fälle hochgradiger Myopie mit Berücksichtigung der Indikationsstellung für die Fukala-Operationen. Halle, 1904. 8°.
- Oehler R.* — Nietzsches Verhältnis zur vorsokratischen Philosophie. Halle, 1903. 8°.
- Petersilie E.* — Untersuchungen über die Kriminalität in der Provinz Sachsen. Ein Beitrag zur Landeskunde auf statistischer Grundlage. Halle, 1904. 8°.
- Preisigke F.* — Städtisches Beamtenwesen im römischen Aegypten. Halle, 1903. 8°.
- Sandheim H.* — Die unbefugte Offenbarung von Privatheimnissen nach § 300 St. G. B. Halle, 1904. 8°.
- Schmiel W.* — Die Laute und Formen der Apocalypse en Français (Bibl. Nat. Fr. 403). Halle, 1904. 8°.
- Siemssen G.* — Die Entwicklung der landwirtschaftlichen Verhältnisse dreier Rittergüter Mecklenburgs während des 19. Jahrhunderts. Halle, 1903. 8°.
- Stajitsch U. M.* — Der Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes des Bodens auf die Keimung der Samen. Halle, 1903. 8°.
- Thomas G.* — Untersuchungen über die Geschichte der Zollltarife und Handelsverträge der Vereinigten Staaten von Nordamerika seit 1875. Halle, 1904. 8°.
- Tubandt C.* — Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons. Halle, 1904. 8°.
- Valentiner S.* — Ueber die Abhängigkeit der Verhältnisses $\frac{c_p}{c_v}$ der spezifischen Wärmen vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft. München, 1904. 8°.
- Wallis T.* — Geschwindigkeit der Oxydation von Piperidin und Diaethylamin. Halle, 1904. 8°.
- Weber P.* — Quaestionum Svetonianarum capita duo. Halle, 1903. 8°.
- Wien J.* — Einige Feststellungen bei grün- und gelbkörnigem Roggen, insbe-

- sondere über die Beziehungen zwischen Kornfarbe, Klebergehalt und Backfähigkeit. Halle, 1904. 8°.
- Witte H. — Ueber die gewichtsanalytische Stärkebestimmung in Kartoffeln, Mehl und Handelsstärke. Halle, 1904. 8°.
- Wüst E. — Untersuchungen über die Decapoden-Krebse der germanischen Trias (Ausgewählte Abschnitte). Jena, 1903. 4°.
- Zimmer E. — Leukämische und pseudoleukämische Tumoren. Halle, 1904. 8°.

V. C.